E 1446

IULIE 1967
BUCUREȘTI

7

VOL. 18 p. 385—450
ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

UZINA CHIMICA METALURGICA ZLATNA

Produce:

Cupru convertizor, puritate 98%.

Acid sulfuric, tip D, puritate 73,5%.

Sulfat de cupru tehnic, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, puritate 98,5%.

Sulfat feros, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, puritate 97,5%.

Azotat de argint tehnic, $AgNO_3$, puritate 99,9%.

Etylxantat de sodiu.

E 1446

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRI DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1963

Nr. 7
VOL. 18
IULIE
1967

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

* * *		Consfătuirea pe ţară a lucrătorilor din industria chimică
* * *		Cuvîntarea tovarăşului Nicolae Ceauşescu la Consfătuirea pe ţară a lucrătorilor din industria chimică
* * *		Chemare către toţi muncitorii, tehnicienii, inginerii, economiştii şi oamenii de ştiinţă care activează în domeniul chimiei
I. ANDONE	385—388	Unele aspecte privind organizarea ştiinţifică a locurilor de muncă din industria chimică. Obiectele muncii, forţa de muncă, condiţiile de muncă
F. BRODMAN, V. PAUL, B. IACOB, L. TEODORESCU, R. PASCALIDE şi C. STULEANU	389—394	Pigmenţi organici pentru materiale plastice. Procedee de finisare uzuale
D. ZĂVOIANU şi A. MORI	395—398	Cercetări asupra hidrolizei nitrililor. Hidroliza alcalină a unor benzilidenfenilacetonitrili
I. MOLDOVAN, A. TUTELEA, V. MERCEA, A. ANTONESCU, M. BUŞILĂ şi S. GHICA	399—404	Un nou procedeu de descompunere a minereurilor de mangan conţinînd silicaţi şi granaţi de mangan
I. SAMOIL	405—411	Unele date privind comportarea catalizatorilor cu vanadiu
A. CONSTANTINESCU şi GH. PETRESCU	412—415	Coroziunea şi metode de combatere a ei
V. DUMITRESCU	416—418	Problema apelor reziduale din industria chimică
S. TRESTIANU şi D. SĂNDULESCU	419—424	Tehnica pirolizei combinate cu cromatografia de gaze aplicată la studiul poliolefinelor. Polietena şi polipropena
F. W. WRIGHT	425—426	Schimbătoare de căldură cu plăci. Concepţie şi performanţe în comparaţie cu ale altor tipuri de schimbătoare de căldură
L. BADEA	427—429	Calculul coeficientului de transfer de masă între particule şi fluid în strat fluidizat
M. A. ZUGRĂVESCU şi P. GH. ZUGRĂVESCU	430—432	Metodă nouă pentru determinarea N-metil-1-naftil carbamatului
I. SÎRBU	433—434	Observaţii asupra marcării rozbengalului cu iod-131.

SCURTE COMUNICĂRI

A. PAVEL	435	Cu privire la influenţa greutăţii specifice şi a dimensiunii particulelor solide asupra coeficientului de schimb de căldură în strat fluidizat
A. VASILIEV	435—436	Microdozarea nitritometrică a diclorhidratului de metaclorpromida (Primperan) în prezenţa unor noi indicatori interni (derivaţii respectivi N-nitrozaţi ai tropeolinei OO sau ai galbenului metanil)

CRONICĂ

D. TODERICIU	437—438	Pagini mai puţin cunoscute din istoria chimiei româneşti

DOCUMENTARE

440—448

INFORMAŢII ECONOMICE

449

COMITETUL DE REDACŢIE

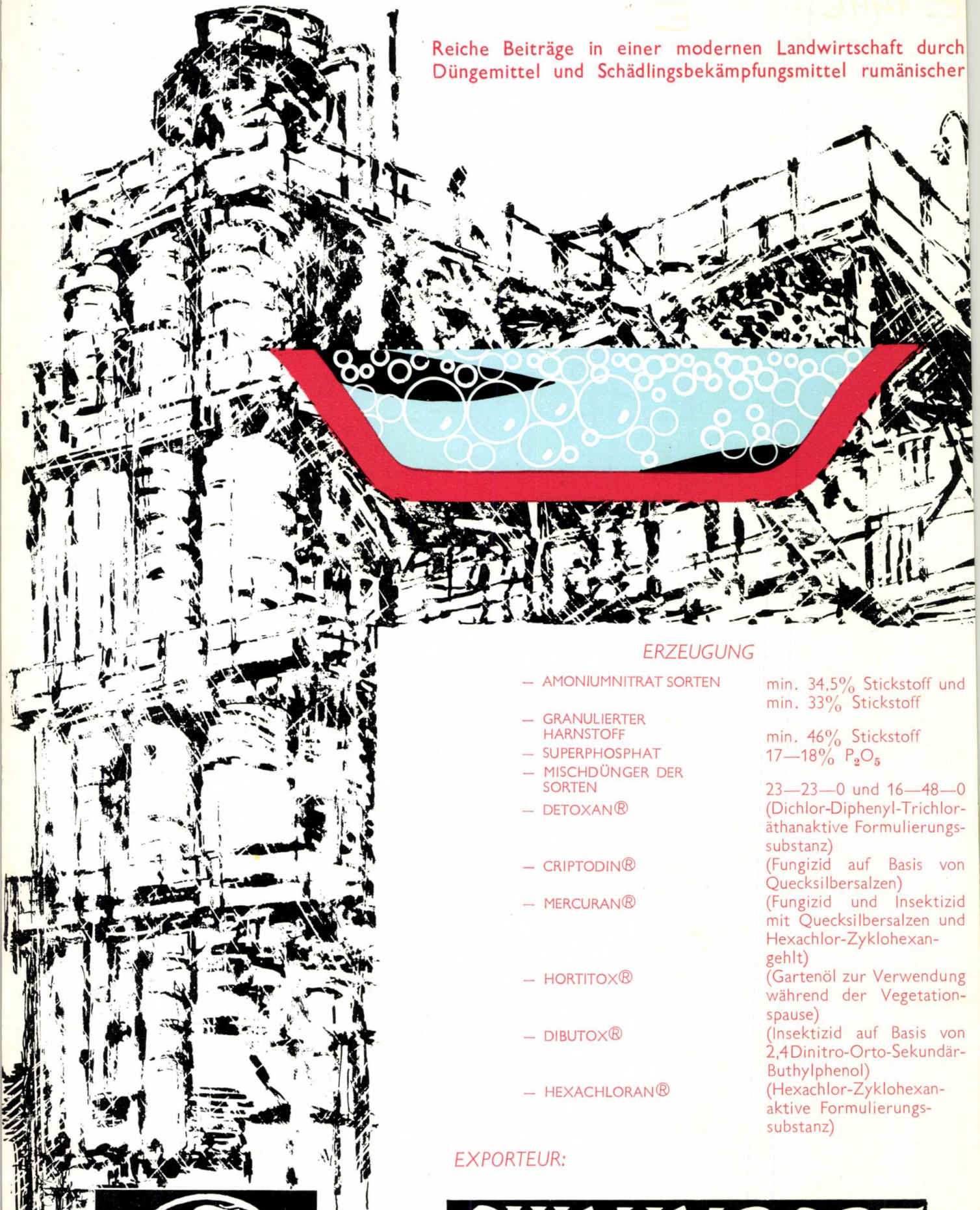
Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad, prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe coperta I reprezintă Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej. Instalaţie de izopropilbenzen

The picture on cover: The synthetic rubber and petrochemical products Combine from the town Gheorghe Gheorghiu-Dej. Isopropyle benzene - Installation

Снимок на первой обложке: Комбинат синтетического каучука и нефтехимических продуктов в г. Георгиу-Деж. Изопропилбензоловое устройство

Reiche Beiträge in einer modernen Landwirtschaft durch Düngemittel und Schädlingsbekämpfungsmittel rumänischer



ERZEUGUNG

— AMONIUMNITRAT SORTEN	min. 34,5% Stickstoff und min. 33% Stickstoff
— GRANULIERTER HARNSTOFF	min. 46% Stickstoff
— SUPERPHOSPHAT	17—18% P_2O_5
— MISCHDÜNGER DER SORTEN	23—23—0 und 16—48—0
— DETOXAN®	(Dichlor-Diphenyl-Trichlor-äthanaktive Formulierungs-substanz)
— CRIPTODIN®	(Fungizid auf Basis von Quecksilbersalzen)
— MERCURAN®	(Fungizid und Insektizid mit Quecksilbersalzen und Hexachlor-Zyklohexan-gehlt)
— HORTITOX®	(Gartenöl zur Verwendung während der Vegetation-spause)
— DIBUTOX®	(Insektizid auf Basis von 2,4Dinitro-Orto-Sekundär-Buthylphenol)
— HEXACHLORAN®	(Hexachlor-Zyklohexan-aktive Formulierungs-substanz)

EXPORTEUR:

CHIMIMPORT

BUKAREST—RUMÄNIEN

Bd. Republicii 10; Postfach 525 Fernschreiber: 184 und 185; Fern-ruf: 16.06.30 Drahtanschrift: CHIMIMPORT—Bukarest

Für Sofortinformationen wenden Sie sich an die Handelsvertretung Rumäniens in.

CHIMIMPORT BUCUREȘTI

CONTENTS

I. ANDONE,
Some aspects concerning the scientific organization of working places in the chemical industry. The tasks, the manpower and the working conditions 385

F. BRODMAN, V. PAUL, B. JACOB, L. TEODORESCU, R. PASCALIDE, C. STULEANU,
Organic pigments for plastics. Note 3. Usual finishing processes..... 389

D. ZĂVOIANU and A. MORI,
Researches concerning the nitryl hydrolysis. The alkaline hydrolysis of some benzilidenephenilacetonitryls. 395

I. MOLDOVAN, A. TUTELEA, V. MERCEA A. ANTONESCU, M. BUŞILĂ and S. GHICA,
A new decomposition method of silicate containing manganese ores 399

I. SAMOIL,
Some data concerning the behaviour of the vanadium catalysts used in Romania 405

A. CONSTANTINESCU and GH. PETRESCU,
The corrosion and the ways of controlling it..... 412

V. DUMITRESCU,
The problem of residual waters in the chemical industry 416

S. TRESTIANU and D. SĂNDULESCU,
The technics of pyrolysis combined with the gas chromatography as applied to the study of polyoléfines. Note I. Polyethène and polypropene 419

F. W. WRIGHT,
Heat exchangers with plates. Conception and performances compared with those of other heat exchangers..... 425

L. BADEA,
The calculus of the mass transfer coefficient between the particles and the fluid in fluidised layer 427

M. A. ZUGRĂVESCU, and P. GH. ZUGRĂVESCU,
A new method of determining the *N*-methyl-1 naphtyl carbonate..... 430

I, SÎRBU,
Observations concerning the labelling of Bengal rose with I-131..... 433

BRIEF REPORTS

A. PAVEL,
Concerning the influence of specific weight and solid particle size on the heat exchange coefficient in fluidised layer..... 435

A. VASILIEV,
The nitritometric microdetermination of metaclopromide (piperane) in the presence of some new internal indicators (the respective N-nitrosated derivates of tropeoline 00 or methanyl yellow).... 435

CHRONICLE

D. TODERICIU,
Less known pages from the history of romanian chemistry 437

DOCUMENTATION 440

ECONOMIC NEWS 449

F. Brodman, V. Paul, B. Jacob, L. Teodorescu, R. Pascalide, C. Stuleanu: **Organic pigments for plastics. Note 3. Usual finishing processes**

The paper reviews the usual finishing processes of the organic pigments used in the field of plastics. After describing the drying, grinding and processing operations by the flushing process the authors, present some data from the relevant literature and some practical observations made during laboratory and pilot experiments.

Rev. Chim. 18, nr. 7, 1967, p. 389
D.C. 667.622.3:678.029.82

D. Zăvoianu and A. Mori: **Researches concerning the nitryl hydrolysis. The alkaline hydrolysis of some benzilidenephenilacetonitryls**

The influence of different electron repelling or attracting substituents on the speed constants in the alkaline hxdrolysis reaction of some benziliden phenilacetonitryls is followed. The activation parameters are also determined.

Rev. Chim. 18, nr. 7, 1967, p. 395
D.C. 542.938.547.230.22

I. Moldovan, A. Tutelea, V. Mercea, A. Antonescu, M. Buşilă and S. Ghica: **A method of decomposing the manganese ores containing manganese silicates and granates**

The paper presents a new method of decomposing the manganese ores of the silicate and granate — alumosilicate type by a reducing roasting with calcium sulphate and coke or calcium carbonate and coke On the basis of the study conducted in laboratory stage, a complete technological scheme has been worked out.
This scheme has been applied to the processing of the manganese and iron siliceous ores from Sebeş, finally permitting to obtain the metallic manganese or a mixture of manganese and iron oxides. The substitution of the calcium sulphate with calcium carbonate has been caused by the drawback observed in the lye-washing stage, namely the emission of hydrogen sulphide which is a toxic and corrosive gas.
The suggested process allows the recovery of manganese and iron from ores with a total yield of 86,85% for manganese and 59,4% for iron.

Rev. Chim. 18, nr. 7, 1967, p. 399
D.C. 669.743:66.094.1

A. Constantinescu and Gh. Petrescu: **The corrosion and its control**

The general aspects of corrosion occurrence and the ways of controlling it are discussed as well as the stage of this problem in our country and abroad.
Some economic aspects regarding the damage caused by corrosion to the productive installations and concrete constructions are discussed and some suggestions are made for removing the corrosion phenomena.
A series of measures meant to improve the activity of research laboratories and units producing anticorrosive materials by widening the range and developing new high-quality products is also mentioned

Rev. Chim. 18, nr. 7, 1967, p. 412
D.C. 620.197

V. Dumitrescu: **Some problems of residual water purification in the chemical industry**

The purification of residual waters in the chemical industry presents a great importance within the framework of the purification of residual waters resulting from all the industries.
The pollution of surface waters with residual waters evacuated from the chemical industries is mainly achieved by continuously reducing the residual water quantities discharged into the surface waters, by reducing the pollution degree of the residual waters, by the modification of fabrication technologies, the improvement of the existing purification methods, the recycling of purified residual waters in the technological process. A complex problem of the residual water purification in the chemical industries is that of the waters resulting from the petrochemical sector which require varied purification methods adapted to the technologies applied and the raw materials used. Some methods used for purifying the residual waters from the petrochemical sector are pointed out in this paper.

Rev. Chim. 18, nr. 7, 1967, p. 416
D.C. 66:628.543

S. Trestianu, D. Săndulescu: **The technics of pyrolysis conbined with the gas chromatography as applied to the study of polyolefines Note. I. Polyéthene and polypropene**

A simple device for the pyrolysis of polymers adaptable to the chromatography installation in gaseous phase is described. The data obtained from pyrolysis of polyéthene, polypropene and the ethene-propene copolymer are presented and the importance of this new method for the identification of the polymers and the study of their structure is emphasized. It is shown that an application of the mathematical statistics of chain breaking and a comparison with the distribution of the fragments obtained by pyrolysis will allow to obtain more complete results concerning the nature and structure of the studied polymer.

Rev. Chim. 18, nr. 7, 1967, p. 419
D.C. 543.544.25:678.742.2/.3

L. Badea: **The calculus of the mass transfer coeficient between the particles and the fluid in fluidised layer**

The author presents the way of calculating the mass transfer coefficient between the particles and the fluid in fluidised layer, in stationary and nonstationary regimes. It has been considered that in the case of the stationary regime the concentration of the component in the fluid varies with the height of the layer whereas, the equilibrium concentration was constant in whatever point of the layer.
In the case of the nonstationary regime, the concentration of the component in the fluid varies with time and with the height of the layer whereas the equilibrium concentration varies only with time. On the basis of these considerations, the calculus equations of the mass transfer coefficient were established as a function of fluid flow, transferred component quantity or flow, particle mass or surface and concentrations of the component in the fluid or the respective partial pressures at the layer exit and at equilibrium.

Rev. Chim. 18, nr. 7, 1967, p. 427
D.C. 66.012.23:66.096.5

СОДЕРЖАНИЕ

И. АНДОНЕ,
Ряд аспектов по научному устройству рабочих мест в химической промышленности. Назначение труда, рабочая сила, условия труда 385

Ф. БРОДМАН, В. ПАУЛ, Б. ЯКОБ, Л. ТЕОДОРЕСКУ, Р. ПАСКАЛИДЕ и К. СТУЛЯНУ,
Органические пигменты для пластических материалов. Заметка 3. Обычные процессы отделки. 389

Д. ЗЭВОЯНУ и МОРИ,
Исследования над гидролизом нитрилов. Щелочной гидролиз ряда бензилиденфенилацетонитрилов 395

И. МОЛДОВАН, А. ТУТЕЛЯ, В, МУРЧА, А. АНТОНЕСКУ, М. БУШИЛЭ и С. ГИКА,
Новый способ разложения марганцевой руды содержащей силикаты 399

И. САМОИЛ
Ряд данных по поведению катализаторов с ванадием применяемые в Румынии 405

А. КОНСТАНТИНЕСКУ и Г. ПОПЕСКУ,
Коррозия и методы борьбы с нею 412

В. ДУМИТРЕСКУ,
Вопросочистки сточных вод в химической промышленности 416

С. ТРЕСТИАН и Д. СЭНДУЛЕСКУ,
Техника пиролиза комбинированного с газовой хроматографией применяемой при изучении полиолефинов. Заметка I. Полиэтилен и полипропен 419

Ф. В. ВРАЙТ,
Пластинчатые теплообменники. Устройство и достижения по сравнению с другими типами теплообменников 425

Л. БАДЯ,
Расчет коэффициента по трансферу массы между частицами и флюидом 427

М. А. ЗУГРЭВЕСКУ и П. Г. ЗУГРЭВЕСКУ
Новый метод определения N-метилнафтил карбамата 430

И. СЫРБУ
Наблюдения по маркировке розбенгала иодолу 131 433

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. ПАВЕЛ,
О влиянии удельного веса и размера твердых частиц на коэффициент теплообмена в жидкомслое 435

А. ВАСИЛЬЕВ,
Нитрометрическое микродозирование дихлогидрата метахлопромид (пиперан) в присутствии ряда новых внутренних индикаторов (производные соответствующие N-нитрозатам тропеолина 00 или желтого метанила) 435

ХРОНИКА

Д. ТОДИРИЧУ,
Малоизвестные страницы из истории химии в Румынии 437

ДОКУМЕНТАЦИЯ 440

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ 449

Ф. Бродман, В. Паул, Б. Якнл, Л. Теодореску, Р. Паскалиде: **Органические пигменты для пластических материалов. Заметка 3. Обычные способы отделки**

Статья содержит обнзренил сбычных спосс6ов отделки органических пигментов применяемых в области пластических материалов.
Описываются операции сушки, помела и перераб3тка методсм флусиуг и даются из специальои литературы, а также и практичезкие наблюдпния приобретвнныд во время лабораторых испытаниц.

Rev. Chim. **18**, nr. **7**, 1967 p. 389
Д. К. 667.622. 3. 678.029.82

Д. Зэвояну и А. Мори: **Исследования над гидррлизом нитрилов. Щелочный гидролиз ряда бензилиденфенил ацетонитрилов.**

Наблюдают воздействие оказываемое различными замещенными отталкивающими и притягивающими электроны на константы скорости в реакциях щелочного гидролиза ряда бензилиденфенилацетонитрилов. Определяют также параметры активации.

Rev. Chim. 18, nr. 7, 1967 p. 395
Д. К. 542.938:547.239.22

И. Молдован, А. Тутеля, В. Мерча, А. Антонеску, М. Бушилэ и С. Гика: **Новый способ размножения марганцевой руды содержащей марганцевые силикаты и гранаты.**

В статье описывается новый способ разложения марганцевых руд типа алюмо-силикатов и гранатов посредством редуцирующего поджаривания сульфатом кальция и коксом, или карбонатом кальция и коксом. На основаник проведенного изучения в лабораторном масштабе, была составлена полная технологическая схема примененная при переработке кремне-марганцевых и железных руд из Себеша из которых удалось получить металлический марганец или смесь окиси марганца и железа. Замену сульфата кальция карбонатом кальция произвели из-за недостатка обнаруженного в фазе выщелачивания — выделение сероводорода, ядовитого и коррозивного газа. Предлагаемый способ позволяет возместить из руды марганец и железо с общим выходом ь 86,85% для марганца и 59,4% для железа.

Rev. Chim. 18, nr. 7, 1967, p. 399
Д. К. 669.743:66.094.1

А. Константинеску и Г. Петреску: **Коррозия и методы борьбы с ней.**

Обсуждаются общие виды появления коррозии и способы борьбы с ней, отмечая особое внимание которое уделяется этому вопросу специалистами всего мира, а также и С. Р. Румынии. Приводится ряд экономических аспектов по потерям вызываемых коррозией в производственных установках и в бетонных конструкциях и выдвигаются предложения по устранению этих явлений.
Одновременно отмечается ряд мероприятий относительно улучшения деятельности исследовательских лабораторий и производственных предприятий по противокоррозийным материалам с целью расширения сортиментов и производства новых материалов высшего качества.

Rev. Chim. 18, nr. 7, 1967, p. 412
Д. К. 620.197

В. Думитреску: **Вопрос очистки сточных вод в химической промышленности.**

Очистка сточуых вод в химическсй прсмьшленнвстиеиммет бсльшое значение в сбщем вопрссе по очистке сточных вед которые выходат от всех предприятий.
Борьба с загрязнениями поверхностных вод сточной водой идущей от химической промышленности направлена первым делом по линии непрерывного снижения количества сточной воды выбрасываемой в поверхностные воды, уменьшения степени загрязнения сточной воды путем изменения технологии производств усовершенствованием существующих методов очистки, путем оборота очищенной воды в технологическсм процессе. Комплексной проблемой в деле очистки сточных вод в химической промышленности является очистка сточной воды сливаемой нефтехимической отраслью, которая требует различные методы очистки в зависимости от применяемых технологий и используемого сырья. В статье указываются методы применяемые при очистке сточной воды в нефтехимической отрасли.

Rev Chim. 18, nr. 7, 1967 p. 416
Д. К. 66:628.543

С. Трестиан, Д. Сэндулеску: **Техника пиролиза комбинированного с газовой хроматографией применяемая при изучении полиолефинов. Заметка I. Полиэтен и полипропен.**

Описывается простой аппарат для пиролиза полимеров который можно приспособить к хроматографическому устройству в фазе газа. Описываются данные полученные при изучении пиролиза полиэтена, полипропена и сополимера этен-пропен, указывая на значение этого нового метода для идентификации полимеров и для изучения их структуры. Указывается что применение математической статистики по разрыву катена и сравнение с размещением фрагментов полученных пиролизом даст возможность получить более полные результаты по существу и структуре изучаемого полимера.

Rev. Chim. 18, nr. 7, 1967, p. 419
Д. К. 543.544.25:678.742.2/:3.

Л. Бадя: **Расчет коэффициента по трансферу массы между частицами и флюидом.**

В работе описывается способ расчета коэффициента трансфера массы между частицами и флюидом в флюидном слое, в стационарном режиме и в нестационарном режиме.
Считают что в случае стационарного режима концентрация составных в флюиде меняется в зависимости от высоты слоя, а концентрация при равновесии, является постоянной во всякой точке, а в случае нестационарного режима концентрация составного в флюиде меняется в зависимости от времени и от высоты слоя, а концентрация равновесия меняется только от времени. На основании этих выводов установили уравнения расчета коэффициента трансфера массы в зависимости от: дебита флюида, количества или дебита перемещенного составного, массы или поверхности частиц и концентрации компонентов в флюиде или соответствующие частичные напряжения, при выходе из слоя или при равновесии.

Rev. Chim. 18, nr. 7, 1967, p. 427
Д. К. 66.012.23:66.096.5

INHALT

I. ANDONE
Einige Aspekte der wissenschaftlichen Organisierung des Arbeitsplatzes in der Chemieindustrie. Arbeitsmittel, Arbeitskraft und Arbeitsbedingungen 385

F. BRODMAN, V. PAUL, B. IACOB, L. TEODORESCU, R. PASCALIDE. nud C. STULEANU
Organische Pigmente für Kunststoffe. 3. Notiz. Gebräuchliche Veredlungsverfahren 389

D. ZĂVOIANU und A. MORI,
Untersuchungen über die Hydrolyse der Nitrile. Alkalische Hydrolyse einiger Benzyliden-Phenylazetonitrile 395

I. MOLDOVAN, A. TUTELEA, V. MURCEA, A. ANTONESCU, M. BUŞILĂ und S. GHICA
Ein neues Verfahren der Zersetzung silikathaltiger Manganerze 399

I. SAMOIL
Einige Daten in bezug auf das Verhalten der in Rumänien verwendeten Vanadiumkatalysatoren 405

A. CONSTANTINESCU und GH. PETRESCU,
Korrosion und deren Bekämpfung .. 412

V. DUMITRESCU,
Das Problem der Abwässer in der Chemieindustrie 416

S. TRESTIAN und D. SĂNDULESCU,
Technik der mit der Gaschromatographie kombinierten Pyrolyse bei der Untersuchung der Polyolefine. I. Notiz. Polyäthan und Polypropan 419

F. W. WRIGHT,
Wärmeaustauscher mit Platten. Entwurf und Leistungen im Vergleich zu anderen Wärmeaustauschertypen 425

L. BADEA,
Berechnung des Koeffizienten der Masseüberführung zwischen Partikeln und Fluid in der Wirbelschicht..... 427

M. A. ZUGRĂVESCU und P. GH. ZUGRĂVESCU,
Ein neues Verfahren zur Bestimmung des *N*-Methyl-1 Naphtylkarbamats 430

I. SÎRBU,
Betrachtungen über die Markierung des Rosabengals mit I-131 433

KURZREFERATE

A. PAVEL,
Über den Einfluss des spezifischen Gewichts und der Dimension der festen Partikel auf den Koeffizient des Wärmeaustausches in der Wirbelschicht 435

A. VASILIEV,
Nitritometrische Mikrobestimmung des Methachlorpronid-Dichlorhydrats (Piperan) in Anwesenheit neuer interner Indikatoren (Derivate bzw. *N*-Nitrose des Tropeolins 00 oder des Methylengelbs) 435

CHRONIK

D. TODERICIU,
Weniger bekannte Seiten aus der Geschichte der rumänischen Chemie 437

DOKUMENTATION 440

WIRTSCHAFTSINFORMATIONEN 449

F. Brodman, V. Paul, B. Iacob, L. Teodorescu, R. Pascalide, C. Stuleanu. Organische Pigmente für Kunststoffe, 3. Notiz. Gebräuchliche Veredlungsverfahren. Der Aufsatz gibt eine Übersicht über die gebräuchlichen Veredlungsverfahren organischer Pigmente, die bei der Kunststoffverarbeitung Verwendung finden
Es werden die Trockung, Mahlung und Verarbeitung nach dem Ausschwemmverfahren beschrieben und Daten der Fachliteratur sowie praktische Beobachtungen auf Grund von Experimenten in Laboratorien und Versuchsstationen dargelegt.
Rev. Chim. **18**, nr. 7, 1967, p. 389
D.K. 667.622.3:678.029.82

D. Závoianu und A. Mori: **Untersuchungen über die Hydrolyse der Nitrile. Alkalische Hydrolyse einiger Benzyliden-Phenylazetonitrile.**
Die Verfasser untersuchen den Einfluss verschiedener elektronenabstossenden und elektronenanziehenden Substituenten auf die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse einiger Benzyliden-Phenylazetonitrile. Es werden ferner die Aktivierungsparameter festgelegt.
Rev. Chim. **18**, nr. 7, 1967, p. 395
D.K. 542.938:547.239.22

I. Moldovan, A. Tutelea, V. Murcea, A. Antonescu, M. Buşilă und S. Ghica
Ein neue Verfahren der Zersetzung silikathaltiger Manganerze
Der Artikel behandelt ein neues Verfahren zum Aufschliessen der Manganerze vom Typ Silikate, Granate, Aluminosilikate, durch reduktives Rösten mit Calciumsulfat und Koks oder Calciumkarbonat und Koks.
Auf Grund des Studiums in Laborstadium wurde ein vollständiges technologisches Schema ausgearbeitet, welches in der Aufarbeitungsiliciumhaltiger Mangan- und Eisenerze von Sebeş angewandt wird und die Herstellung von metallischem Mangan oder eines Gemisches von Mangan- und Eisenoxyden erlaubt.
Das Ersetzen des Calciumsulfates mit Calciumkarbonat war bedingt durch die beim Laugen auftretende Unzulänglichkeit, Entwicklung von Schwefelwasserstoff – ein korrosives und toxisches Gas. Das vorgeschlagene Verfahren erlaubt die Gewinnung von Mangan und Eisen aus dem Erz mit einer Gesamtausbeute von 86,85% für Mangan und 59,4% für Eisen.
Rev. Chim. **18**, nr. 7, 1967, p. 399
D.K. 669.743:66.094.1

A. Constantinescu und Gh. Petrescu: **Korrosion und deren Bekämpfung**
Es werden allgemeine Aspekte der Korrosionserscheinung und Verfahren zu ihrer Bekämpfung dargelegt, wobei die besonderen Bemühungen der Spezialisten auf Weltebene und in unserem Land hervorgehoben werden.
Die Verfasser behandeln einige wirtschaftliche Aspekte der durch Korrosion verursachten Schäden an Betriebsanlagen und Betonkonstruktionen und unterbreiten Vorschläge zur Beseitigung der Korrosionserscheinungen.
Ferner werden eine Reihe von Massnahmen zur Verbesserung der Tätigkeit in der Forschungslaboratorien und den Betrieben, die Antikorrosionsmittel erzeugen im Hinblick auf die Erweiterung des Sortimentangebots und der Entwicklung neuer hochqualitativer Erzeugnisse angeführt.
Rev. Chim. **18**,, nr. 7, 1967, p. 412
D.K. 620.197

V. Dumitrescu: **Das Problem der Abwässer in der Chemieindustrie**
Der Reinigung der von der Chemieindustrie herrührenden Abwässer kommt im Zuge der allgemeinen Reinigung der Industrieabwässer eine besondere Bedeutung zu.
Die Bekämpfung der Verunreinigung der Gewässer durch das Abwsaser der Chemieindustrie ist in erster Reihe darauf ausgerichtet, die Menge der in die freien Gewässer abgeleiteten Abwässer zu verringern und den Verunreinigungsgrad der Abwässer zu senken, indem Änderungen im technologischen Fertigungsprozess vorgenommen, die bestehenden Reinigungsverfahren verbessert und die Abwässer erneut für den Produktionsumlauf verwendet werden. Ein komplexes Problem in der Reinigung der Abwässer aus der chemischen Industrie stellen die aus dem petrochemischen Sektor stammenden Abwässer dar, für deren Reinigung verschiedenartige Verfahren im Verhältnis zur angewandten Technologie und den verwendeten Rohstoffen notwendig sind. Im vorliegenden Aufsatz werden die im petrochemischen Sektor verwendeten Verfahren der Abwasserreinigung beschrieben.
Rev. Chim. **18**, nr. 7, 1967, p. 416
D.K. 66:628.543

S. Trestian und D. Săndulescu: **Technik der mit der Gaschromatographie kombinierten Pyrolyse bei der Untersuchung der Polyolefine. I. Notiz. Polyäthan und Polypropan**
Es wird eine einfache Vorrichtung für die Pyrolyse der Polymere beschrieben, die an die Anlage für Gaschromatographie anmontiert werden kann. Es werden die Ergebnisse der Untersuchung dargelegt, die im Zusammenhang mit der Pyrolyse des Polyäthans, Polypropans und des Kopolymers Etan-Propan durchgeführt wurden, wobei die Bedeutung dieses neuen Verfahrens für die Bestimmung der Polymere und das Studium ihrer Struktur unterstrichen wird. Es wird darauf hingewiesen, dass eine Anwendung der matehmatischen Statistik des Kettenabbruchs und der Vergleich mit der Verteilung der durch Pyrolyse erzielten Fragmente es gestatten wird, komplettere Schlüsse über die Art und die Struktur des untersuchten Polymers zu ziehen.
Rev. Chim. 18, nr. 7, 1967, p. 419
D.K. 543.544.25:678.742.2/.3

L. Badea: **Berechnung des Koeffizienten der Masseüberführung zwischen Partikeln und Fluid in der Wirbelschicht**
Im Aufsatz wird die Berechnungsweise des Koeffizienten der Masseüberführung zwischen Partikeln und Fluid in Wirbelschicht, im stationären und nichtstationären Zustand dargelegt.
Man ging von der Erwägung aus, dass im Falle des stationären Zustands, die Konzentration der Komponenten im Fluid im Verhältnis zur Höhe der Wirbelschicht schwankt, und dass die Gleichgewichtskonzentration in jedem Punkt der Wirbelschicht gleich bleibt, während im Falle des nichtstationären Zustandes die Konzentration der Komponente im Fluid sowohl zeitlich als und auch im Verhältnis zur Höhe der Wirbelschicht schwankt, und dass die Gleichgewichtskonzentration nur zeitlich einer Schwankung ausgesetzt ist.
Auf Grund dieser Erwägungen wurden die Gleichungen für die Berechnung des Masseüberführungskoeffizienten im Verhältnis zu folgenden Faktoren festgelegt: Durchflussmenge, Menge oder Durchfluss der überführten Komponenten, Masse oder Oberfläche der Partikel und Konzentrationen der Komponente im Fluid oder die betreffenden Teildrucke beim Ausgang der Wirbelschicht oder im Gleichgewicht.
Rev. Chim. **18**, nr. 7, 1967, p. 427
D.K. 66.012.23:66.096.5

SOMMAIRE

I. ANDONE,

Certains aspects de l'organisation scientifique des lieux de travail dans l'industrie chimique. Les objets du travail, la main-d'œuvre, les conditions de travail.. 385

F. BRODMAN, V. PAUL, B. JACOB, L. TEODORESCU, R. PASCALIDE et C. STULEANU,

Pigments organiques pour matières plastiques. Note. 3. Procédés de finissage usuels 389

D. ZĂVOIANU et A. MORI,

Recherches sur l'hydrolyse alcaline des nitriles. L'hydrolyse alcaline de certains benzilidènephénylacétonitriles 395

I. MOLDOVAN, A. TUTELA, V. MERCEA, A. ANTONESCU, M. BUŞILĂ et S. GHICA,

Procédé de décomposition des minerais de manganèse contenant des silicates et des granates de manganèse 399

I. SAMOIL,

Quelques données sur le comportement des catalyseurs au vanadium utilisés en Roumanie 405

A. CONSTANTINESCU et GH. PETRESCU,

La corrosion et les méthodes de la combattre 412

V. DUMITRESCU,

Le problème des eaux résiduelles dans l'industrie chimique 416

S. TRESTIANU et D. SĂNDULESCU,

La technique de la pyrolyse combinée avec la chromatographie à gaz appliquée à l'étude des polyoléphines. Note I. Le polyéthène et le polypropène..... 419

F. W. WRIGHT,

Échangeurs de chaleur à plaques. Conception et performances par rapport à celles des autres types à échangeurs de chaleur 425

L. BADEA,

Le calcul du cœfficient de transfert de masse entre les particules et le fluide en couche fluidisée 427

A. ZUGRĂVESCU et P. GH. ZUGRĂVESCU,

Une méthode nouvelle pour la détermination du *N*-méthyl 1 naphtyl carbamate 430

I. SÎRBU,

Observations sur le marquage du rose-bengale à l'iode-131 433

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. PAVEL,

Au sujet de l'influence du poids spécifique et de la dimension des particules solides sur le coefficient d'échange de chaleur en couche fluidisée 435

A. VASILIEV,

Le microdosage nitritométrique du dichlorhydrate de métaclopromide (pipérane) en présence de certains nouveaux indicateurs internes (les dérivés *N*-nitrosés de la tropéoline 00 ou du jaune méthanyl). 435

CHRONIQUE

D. TODERICIU,

Pages moins connues de l'histoire de la chimie roumaine 437

DOCUMENTATION 440

INFORMATIONS ECONOMIQUES 449

F. Brodman, V. Paul, B. Jacob, L. Teodorescu, R. Pascalide, C. Stuleanu, **Pigments organiques pour matières plastiques. Note 3. Procédés de finissage usuels**

L'article passe en revue les procédés usuels de finissage des pigments organiques ayant des utilisations dans le domaine des matières plastiques.
On décrit les opérations de séchage, de broyage et de transformation, par le procédé flushing et on présente certaines données fournies par la littérature de spécialité et des observations pratiques faites au cours des expériences effectuées au laboratoire et dans la station pilote.

Rev. Chim. **18**, nr. 7, 1967, p. 389
C.D. 667.622.3 :678.029.82

A. Zăvoianu et A. Mori: **Recherches sur l'hydrolyse alcaline des nitriles. L'hydrolyse alcaline de certains benzilidènephénylacétonitriles**

Les auteurs ont étudiés l'influence exercée par différents substituants qui repoussent ou attirent les éléctrones sur les constantes de vitesse dans la réaction d'hydrolyse alcaline de certains benzilidènephénylacétonitriles. Ils déterminent aussi les paramètres d'activation.

Rev. Chim. **18**, nr. 7, 1967, p. 395
C.D. 542.938 :547.299.22

I. Moldovan, A. Tutelea, V. Mercea, A. Antonescu, M. Buşilă et S. Ghica: **Procédé de décomposition des minerais de manganèse contenant des silicates et des granates de manganèse**

L'article présente un nouveau procédé de décomposition des minerais de manganèse du type silicates et granates-alumosilicates — par un grillage réducteur avec du sulfate de calcium et du coke ou du carbonate de calcium et du coke.
Sur la base de l'étude effectuée dans la phase de laboratoire, on a élaboré un schéma technologique complet, appliqué au traitement des minerais siliceux de manganèse et de fer de Sebeş, qui permet d'obtenir finalement du manganèse métallique ou un mélange d'oxydes de manganèse et de fer.
Le remplacement du sulfate de calcium par du carbonate de calcium a été dicté par un inconvénient observé lors de la phase de dissolution: dégagement d'hydrogène sulfuré, gaz toxique et corosif.
Le procédé proposé permet de récuperer le manganèse et le fer à partir du minerai avec un rendement total de 86,85% pour le manganèse et de 59,4% pour le fer.

Rev. Chim. **18**, nr. 7, 1967, p. 399
C.D. 669.743 :66.094.1

A. Constantinescu et Gh. Petrescu : **La corrosion et les methodes de la combattre**

Les auteurs analysent les aspects généraux de l'apparition de la corrosion et les méthodes de la combattre, en soulignant la préoccupation particulière des spécialistes dans le monde et dans notre pays.
On présente certains aspects économiques, concernant les dégats provoqués par la corrosion dans les installations productives et les constructions de béton et on propose des méthodes pour la prévention des phénomènes de corrosion. On indique aussi une série de mesures pour l'amélioration de l'activité des laboratoires de recherches et des unités productrices de matériels anticorrosifs en vue de l'augmentation de l'assortiment et de la réalisation de matériaux nouveaux de qualité supérieure.

Rev. Chim. **18**, nr. 7, 1967, p. 412
C.D. 620.197

V. Dumitrescu: **Le problèmes des eaux résiduelles dans l'industrie chimique**

L'épuration des eaux résiduelles dans l'industrie chimique occupe une place importante dans le cadre général de l'épuration des eaux résiduelles résultant de l'ensemble des industries. La lutte contre l'impurification des eaux de surface par des eaux résiduelles provenant des industries chimiques est dirigée avant tout vers la diminution continuelle des quantités d'eaux résiduelles évacuées dans les eaux de surface, et la réduction du degré de pollution des eaux résiduelles par la modification des technologies de fabrication, par le perfectionnement des méthodes d'épuration existantes et par le recyclage dans le processus technologique des eaux résiduelles épurées. Les problèmes complexes pour l'épuration des eaux résiduelles évacuées du secteur pétrochimique imposent des méthodes variées d'épuration en fonction des technologies appliquées et des matières premières utilisées.
Dans l'article on indique des méthodes utilisées pour l'épuration des eaux résiduelles dans le secteur pétrochimique.

Rev. Chim. **18**, nr. 7, 1967, p. 416
C.D. 66 :628.543

S. Trestianu et D. Săndulescu: **La technique de la pyrolyse combinée avec la chromatographie à gaz appliquée à l'étude des polyoléphines. Note I. Le polyéthène et le polypropène.**

L'article contient la description d'un dispositif simple pour la pyrolyse des polymères, adaptable à l'installation de chromatographie à gaz. On présente les données obtenues par l'étude de la pyrolyse du polyéthène, du polypropène et du copolymère éthène-propène et l'on démontre l'importance de cette nouvelle méthode pour l'identification des polymères et pour l'étude de leur structure.
On fait ressortir que l'application de la statistique mathématique de la rupture de la chaîne et de la distribution des fragments obtenus par pyrolyse permettra d'obtenir des résultats plus complets sur la nature et la structure du polymère étudié.

Rev. Chim. 18 nr. 7, 1967, p. 419
C.D. 543.544.25 :678742.2/3.

L. Badea : **La calcul du coefficient de transfert de masse entre les particules et le fluide en couche fluidisée**

L'auteur décrit le mode de calcul du coefficient de transfert de masse entre les particules et le fluide en couche fluidisée, en régime stationnaire et non-stationnaire.
On a considéré que, dans le cas du régime stationnaire, la concentration du composant dans le fluide variait selon la hauteur de la couche et que la concentration à l'équilibre était constante dans n'importe quel point de la couche. Dans le cas du régime non-stationnaire, la concentration du composant dans le fluide varie dans le temps aussi bien qu'avec la hauteur de la couche, alors que la concentration à l'équilibre varie seulement dans le temps.
Sur la base de ces considerations, on établit les équations du calcul du coefficient de transfert de masse en fonction du débit de fluide, de la quantité ou du débit du composant dans le fluide ou des pressions partielles respectives, à la sortie de la couche ou à l'équilibre.

Rev. Chim. 18, nr. 7, 1967, p. 427
C.D. 66.012.23 :66.096.5

Consfătuirea pe țară a lucrătorilor din industria chimică

În zilele de 3, 4 și 5 iulie a. c. s-au desfășurat in Capitală lucrările Consfătuirii pe țară a lucrătorilor din industria chimică, organizată din inițiativa Comitetului Central al Partidului Comunist Român și Consiliului de Miniștri. La Consfătuire au luat parte delegați ai colectivelor din unitățile industriei chimice, precum și reprezentanți ai altor ramuri ale economiei naționale, numeroși invitați. Au participat, de asemenea, membri ai C.C. al P.C.R., ai Consiliului de Miniștri, conducători de instituții centrale, oameni de știință, activiști de partid, de stat și ai organelor obștești, cadre din învățămîntul superior.

Prezența la consfătuire a conducerii de partid și de stat, în frunte cu tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Comitetului Central al Partidului Comunist Român, a arătat încă o dată atenția de care se bucură industria chimică, ramură chemată să aducă o contribuție importantă la dezvoltarea economiei noastre naționale.

Consfătuirea a fost precedată de dezbateri rodnice în majoritatea întreprinderilor chimice, în institutele de cercetări și proiectări la care au participat zeci de mii de muncitori, tehnicieni, ingineri, economiști.

Rostind cuvîntul de deschidere a lucrărilor consfătuirii, tovarășul Alexandru Drăghici, membru al Comitetului Executiv, al Prezidiului Permanent, secretar al C.C. al P.C.R., a spus: «Prima consfătuire pe țară a lucrătorilor din industria chimică are sarcina de a dezbate problemele tot mai mari și complexe care stau în fața acestei ramuri, precum și a altor sectoare ale economiei naționale chemate să sprijine dezvoltarea chimiei în România».

Cu o deosebită atenție au urmărit participanții la consfătuire raportul prezentat de tovarășul Gheorghe Gaston Marin, vicepreședinte al Consiliului de Miniștri, privind dezvoltarea industriei chimice și sarcinile ce revin acestei ramuri din documentele Congresului al IX-lea al P.C.R.

Raportul a arătat că prin alocarea unor fonduri de investiții care au crescut an de an, în perioada 1950—1965 au fost construite și puse în funcțiune 140 de întreprinderi și secții noi. Dispunem de o industrie chimică modernă, în plină dezvoltare, în care sînt prezentate toate subramurile ei cunoscute pe plan mondial; ea realizează peste 6 000 de produse. Principala atenție a fost acordată petrochimiei, căreia i-au fost alocate aproximativ 40% din fondurile de investiții ale ramurii.

În continuare, raportul a înfățișat sarcinile ce revin industriei noastre chimice în anii cincinalului și a făcut bilanțul primelor rezultate. În 1966 producția globală planificată a fost realizată în proporție de 101,3%, productivitatea muncii — de 101,4%, iar beneficiile — de 110,1%. Și în prima jumătate a acestui an producția globală industrială a înregistrat un ritm înalt de creștere față de perioada corespunzătoare a anului trecut, respectiv 20,5%, planul fiind realizat în proporție de 101,4%. În același timp, planul pe 1966 nu a fost realizat la îngrășăminte chimice, cauciuc sintetic, polietilenă. Această situație a creat greutăți agriculturii, unor întreprinderi textile și altor ramuri ale industriei prelucrătoare.

Existența unor restanțe de producție și la livrarea de îngrășăminte, fire și fibre chimice, coloranți și auxiliari pentru textile și pielărie, celuloză și hîrtie obligă întreprinderile producătoare și Ministerul Industriei Chimice să ia măsuri hotărîte pentru recuperarea acestor datorii.

Vorbitorul a subliniat faptul că deși volumul exportului de produse chimice a crescut în anii 1960—1965 de aproape 6 ori, iar ponderea sa în exportul total al țării a ajuns la aproape 7%, totuși el nu se ridică încă la nivelul posibilităților actuale ale industriei chimice. Trebuie să lucrăm în așa fel încît calitatea produselor chimice livrate la export să fie tot mai ridicată. În perioada actuală se impune creșterea rolului Ministerului Industriei Chimice și al marilor întreprinderi în activitatea comerțului exterior, în crearea de legături directe cu clienții externi.

Raportul s-a ocupat și de problemele exploatării și întreținerii potențialului tenhic existent în industria chimică, problemă fundamentală care condiționează desfășurarea normală a producției, realizarea parametrilor proiectați, asigurarea unei înalte eficiențe economice. S-a subliniat importanța executării în cele mai bune condiții tehnice a reparațiilor, planificării lor judicioase și scurtării termenelor de imobilizare a instalațiilor pentru reparații și revizii.

O importanță deosebită s-a acordat planului de investiții a cărui îndeplinire riguroasă și integrală asigură cea mai mare parte a sporului producției ce se va realiza în industria chimică în perioada 1966—1970 și în anii următori. În acest sens, o importanță deosebită o au darea în funcțiune în termenele planificate a tuturor obiectivelor și atingerea în scurt timp a indicatorilor tehnico-economici aprobați pentru fiecare instalație. Planul cincinal prevede pentru Ministerul Industriei Chimice un volum de investiții de 31,3 miliarde lei, ceea ce reprezintă peste o cincime din totalul investițiilor pentru industrie și o creștere de peste 45% față de investițiile realizate în cei cinci ani precedenți. Au fost arătate deficiențele existente în acest domeniu, subliniindu-se îndatoririle proiectanților, constructorilor și beneficiarilor, furnizorilor de utilaje și materiale pentru îmbunătățirea acestei activități. Calitatea întregii activități

de investiții trebuie să fie apreciată pozitiv numai atunci cînd la obiectivul respectiv s-au atins toți parametrii proiectați în termenul planificat, cînd investiția asigură eficiența scontată. Eforturile făcute de stat prin alocarea fondurilor de investiții industriei chimice obligă lucrătorii din această ramură să-și mobilizeze toate forțele pentru a pune la dispoziția economiei naționale, la termenele planificate, produsele și acumulările prevăzute.

În continuare, vorbitorul a arătat că planul cincinal prevede o creștere a productivității muncii în anul 1970 de 67,4% față de anul 1965. În anul 1966, această creștere a fost de 14,2% obținîndu-se astfel circa 64% din sporul de producție, reducerea prețului de cost și însemnate beneficii peste plan. Anul trecut, produsul net realizat de un salariat în industria chimică a sporit cu peste 20% față de anul precedent. Cu toate acestea, față de posibilitățile create prin înzestrarea tehnică a muncii, se înregistrează încă rămîneri în urmă.

O contribuție importantă la creșterea eficienței economice a industriei chimice va trebui să o aducă acțiunea de organizare științifică a producției și a muncii, în curs de desfășurare. Întrucît în industria chimică, organizarea fluxului tehnologic are loc o dată cu proiectarea și construirea instalațiilor, activitatea pentru organizarea științifică a producției și a muncii trebuie să fie concentrată spre folosirea completă a utilajelor și instalațiilor și depășirea capacității lor de producție, optimizarea proceselor tehnologice, mai buna folosire a timpului de lucru.

În raport au fost abordate pe larg și problemele calificării cadrelor și ale cercetării științifice. Ministerul Industriei Chimice dispune astăzi de un număr de 6 institute de cercetări, 4 laboratoare centrale și un important număr de laboratoare uzinale, cu un potențial uman de cercetare calificat și experimentat. În institutele de cercetări lucrează peste 2 300 de salariați, din care aproape 800 de cercetători cu pregătire superioară. În munca de cercetare s-au obținut realizări însemnate. Prin aplicarea proceselor tehnologice puse la punct de institutele de cercetare se realizează o producție anuală de circa 1 200 mil. lei. Actualul nivel de dezvoltare a cercetării și experiența dobîndită de proiectanți fac necesară și posibilă crearea și în industria noastră a engineering-ului, prin realizarea unei colaborări permanente între cercetarea procedeelor chimice, cercetarea în domeniul construcției utilajelor chimice și proiectarea instalațiilor, înlesnind astfel aplicarea în industrie, într-un termen mai scurt, a proceselor tehnologice elaborate prin cercetare.

Lucrările consfătuirii pe țară a lucrătorilor din industria chimică s-au desfășurat în continuare pe secții. În rapoartele de specialitate s-au analizat pe larg rezultatele obținute în decursul ultimilor ani în diversele sectoare ale industriei chimice, unele aspecte negative ale activității atît în organele centrale de îndrumare, cît și în unitățile productive și căile de ridicare continuă a eficienței economice în aceste importante ramuri industriale.

La discuții au participat nemeroși delegați, care au făcut propuneri concrete pentru îmbunătățirea activității în industria noastră chimică.

În încheierea dezbaterilor, primit cu vii și îndelungate aplauze, a luat cuvîntul tovarășul Nicolae Ceaușescu secretar general al Comitetului Central al Partidului Comunist Român. Cuvîntarea sa, cuprinzînd concluzii, aprecieri și indicații de o deosebită valoare, constituie un îndreptar sigur în munca de viitor a lucrătorilor din industria chimică și va mobiliza, fără îndoială, forțele creatoare existente în această ramură în direcția obținerii unor rezultate superioare în înfăptuirea planului cincinal.

Animați de hotărîrea de a traduce în fapte obiectivele de mare importanță prevăzute în actualul cincinal pentru industria chimică, participanții au adoptat în unanimitate chemarea consfătuirii către toți muncitorii, tehnicienii, inginerii, economiștii și oamenii de știință care activează în domeniul chimiei.

Rostind cuvîntul de închidere a lucrărilor consfătuirii, tovarășul Alexandru Drăghici a arătat că «dezbaterile rodnice din cadrul consfătuirii pe țară a lucrătorilor din industria chimică au scos în evidență, încă o dată, faptul că în această ramură importantă a industriei muncesc oameni bine pregătiți profesional și politic, animați de dorința de a face totul pentru îndeplinirea cu succes a sarcinilor trasate de partid și guvern. Discuțiile din plenară și din secții au demonstrat hotărîrea fermă a muncitorilor, tehnicienilor, inginerilor, economiștilor, a cercetătorilor și proiectanților de a îmbunătăți activitatea sub toate aspectele economice și organizatorice, de a-și aduce o contribuție sporită la cauza întregului popor: propășirea patriei și ridicarea nivelului de trai al oamenilor muncii».

△ △ △

CUVÎNTAREA TOVARĂȘULUI NICOLAE CEAUȘESCU

la Consfătuirea pe țară a lucrătorilor din industria chimică

STIMAȚI TOVARĂȘI,

Vă rog să-mi permiteți să aduc consfătuirii dumneavoastră, muncitorilor, specialiștilor, cadrelor economice, tuturor oamenilor muncii din industria chimică salutul călduros al Comitetului Central al partidului și al guvernului țării noastre. *(Aplauze).*

În cadrul consfătuirii pe țară a lucrătorilor din industria chimică participanții —cadre de bază din întreprinderi, din institute de proiectare și cercetare și din ministere — au dezbătut pe larg, timp de aproape trei zile, în spirit de răspundere, cu competență, activitatea desfășurată pentru îndeplinirea sarcinilor trasate de Congresul al IX-lea al partidului în vederea dezvoltării industriei nostre chimice. Consfătuirea a prilejuit un larg schimb de experiență asupra tuturor problemelor de care depinde mersul înainte al chimiei românești. Atît în plenul consfătuirii cît și în comisii au fost relevate succesele însemnate obținute în această importantă ramură a economiei noastre naționale, precum și unele neajunsuri ce continuă să se mai manifeste. S-au făcut numeroase propuneri care vor contribui, fără îndoială, la îmbunătățirea activității în această ramură.

Organizînd consfătuirea, conducerea partidului și guvernului a avut în vedere o largă consultare cu activul de bază din industria chimică, cu muncitorii, tehnicienii, inginerii și cercetătorii chimiști asupra măsurilor ce trebuie luate pentru lichidarea neajunsurilor ce mai dăinuie în acest sector, pentru asigurarea unui progres mai rapid al industriei noastre chimice. După cum știți, a devenit o practică a partidului nostru de a se consulta cu activul de partid și de stat, cu întregul popor asupra problemelor de bază ale politicii interne și externe a țării noastre. Dezbaterea de către masele largi a principalelor probleme ale activității noastre economice și sociale are un rol esențial în adoptarea măsurilor și soluțiilor celor mai eficiente pentru progresul general al României. În acest fel se asigură valorificarea experienței și înțelepciunii maselor, participarea lor activă la elaborarea hotărîrilor privind dezvoltarea multilaterală a societății noastre, stabilirea căilor celor mai juste pentru progresul tuturor domeniilor de activitate. Aceasta este una din trăsăturile principale ale democrației noastre socialiste în continuă dezvoltare și perfecționare, care contribuie la întărirea legăturilor între partid și popor. *(Aplauze).*

Întregul popor, urmînd neabătut politica marxist-leninistă a partidului comunist, înfăptuiește cu elan programul dezvoltării economice și sociale a României trasat de Congresul al IX-lea. Rezultatele obținute în anul 1966 și în prima jumătate a anului 1967 demonstrează elocvent realismul planului cincinal. După cum știți, în 1966 principalele prevederi ale planului au fost realizate și depășite atît în industrie cît și în agricultură. Primele 6 luni ale acestui an oferă, de asemenea, un bilanț pozitiv, arătînd că există toate condițiile ca și prevederile celui de-al doilea an al cincinalului să fie îndeplinite și depășite, ceea ce are o deosebită importanță pentru realizarea obiectivelor cincinalului. Rodnicia muncii desfășurate în toate ramurile economiei, pe întreg cuprinsul țării, își găsește expresia în realizarea planului producției globale industriale pe primele 6 luni ale acestui an în proporție de 102,2 la sută, obținîndu-se peste prevederi o producție în valoare de 2,1 miliarde lei. Față de perioada corespunzătoare a anului trecut, în semestrul I din acest an s-a înregistrat un ritm de creștere a producției industriale de 13,6 la sută. În cursul primului semestru al acestui an volumul investițiilor executate este cu 20 la sută mai mare decît în primele 6 luni din anul trecut. În același timp, planul de export a fost îndeplinit în proporție de 105 la sută, livrîndu-se cu 19 la sută mai multe mărfuri decît în semestrul I al anului trecut.

Nivelul productivității muncii în industrie a înregistrat o creștere de 10,3 la sută față de semestrul I al anului care a trecut. Creșterea productivității muncii, efectele acțiunii de perfecționare a organizării producției și muncii în întreprinderi, eforturile depuse pentru ridicarea eficienței activității economice, pentru reducerea cheltuielilor de producție se reflectă în creșterea acumulărilor socialiste: în primele cinci luni s-au obținut beneficii peste plan de peste 1,2 miliarde lei. Rezultate satisfăcătoare se prevăd în acest an și în agricultură. Lucrările agricole au fost executate în condiții bune și primele indicii ale campaniei de recoltare a grîului arată că producția va fi superioară celei prevăzute în plan. Faptele, cifrele dovedesc că economia noastră națională continuă să se dezvolte în ritm susținut, că potențialul material al societății sporește, ceea ce asigură o bază trainică pentru noi succese în înflorirea patriei noastre. *(Aplauze).*

La toate aceste realizări o contribuție de seamă a adus și aduce industria chimică. Ritmul de creștere a producției industriei chimice — de circa 21 la sută în 1966 și de peste 20 la sută în prima jumătate a anului 1967 — este superior tuturor celorlalte ramuri, oglindind atenția deosebită acordată de partid și guvern acestui domeniu important al economiei noastre.

Industria chimică are un rol din ce în ce mai important în viața economică a țării, îndeosebi în producția bunurilor de consum, a îngrășămintelor și insectofungicidelor cerute de modernizarea agriculturii. Dezvoltarea rapidă a industriei chimice în anii construcției socialiste este ilustrată și de faptul că numărul salariaților din aceste întreprinderi a ajuns în 1966 la circa 120 000. A cunoscut, de asemenea, o dezvoltare intensă activitatea institutelor de proiectare și de cercetare științifică; acestea au adus o contribuție prețioasă la toate realizările obținute de industria chimică românească.

Conducerea partidului și statului dau o înaltă apreciere muncii entuziaste desfășurate de muncitorii, tehnicienii, inginerii și cercetătorii care lucrează în întreprinderile și institutele chimice, aportului lor la înfăptuirea programului de dezvoltare a chimiei în România, la progresul general al țării *(Aplauze).* Pentru activitatea rodnică desfășurată pînă acum, în numele Comitetului Central și al guvernului, transmit tuturor chimiștilor cele mai calde felicitări. *(Aplauze).*

TOVARĂȘI,

În vastul program de dezvoltare multilaterală a României socialiste trasat de Congresul al IX-lea al partidului, industria chimică ocupă un loc deosebit de important. După cum se știe, cincinalul prevede dezvoltarea într-un ritm rapid a producției de îngrășăminte, fibre sintetice, mase plastice și a altor produse și subproduse destinate satisfacerii multiplelor cerințe ale economiei naționale.

Analizînd rezultatele de pînă acum, apreciind succesele obținute, se impune să atragem atenția și asupra rămînerilor în urmă ale industriei chimice, manifestate îndeosebi în producția de îngrășăminte și mase plastice. Nerealizarea integrală a planului de producție în industria chimică creează greutăți și altor ramuri economice, îndeosebi industriei bunurilor de consum și agriculturii. Astfel, în primele 6 luni ale acestui an agricultura a fost lipsită de circa 50 000 tone de îngrășăminte. Specialiștii din agricultură apreciază că aceasta echivalează cu cîteva sute de mii de tone de cereale în minus. Vă dați seama ce înseamnă nerea-

lizarea planului de către industria chimică la îngrăşăminte şi la alte produse. Asupra cauzelor care au condus la nerealizarea planului s-a discutat pe larg în consfătuire, şi nu numai în consfătuire. Cauza principală rezidă în faptul că unele unităţi ale industriei chimice nu reuşesc să lucreze cu întreaga lor capacitate de producţie. Perpetuarea acestei stări de lucruri este urmarea unei preocupări insuficiente din partea conducerii ministerului, a conducerii unor întreprinderi pentru punerea în valoare a tuturor rezervelor de producţie, pentru asigurarea funcţionării normale a unităţilor chimice. În unele întreprinderi se mai întîlnesc încă dese manifestări de indisciplină şi dezordine care provoacă avarii şi greutăţi în funcţionarea instalaţiilor, în îndeplinirea planului de către întreprinderile respective. Este necesar ca ministerul, cadrele de conducere din întreprinderi, specialiştii, toţi muncitorii să acţioneze cu cea mai mare energie pentru folosirea integrală a potenţialului industriei noastre chimice, pentru funcţionarea tuturor unităţilor la capacitatea lor maximă, pentru realizarea planului de producţie la toate sortimentele.

Trebuie să spunem, de asemenea, că o serie de greutăţi sînt provocate economiei interne şi comerţului nostru exterior de calitatea slabă a unor produse ale industriei chimice. Industria chimică nu aduce în exportul nostru o contribuţie pe măsura bazei tehnice care i-a fost creată; ne prezentăm la export cu un volum mic de produse chimice, iar unele mărfuri oferite nu sînt solicitate pe piaţa externă. Ministerul Industriei Chimice nu a ţinut şi nu ţine seama în suficientă măsură de necesităţile pieţei externe, pentru a produce ceea ce cere aceasta. Aşa cum s-a arătat în consfătuire, e necesar să se acorde mai multă atenţie diversificării producţiei, pentru satisfacerea optimă a necesităţilor economiei naţionale şi cerinţelor exportului. Trebuie spus că ministerul nu a acordat atenţia cuvenită calităţii produselor chimice, nu a luat măsuri pentru înlăturarea neajunsurilor şi greutăţilor ivite în această direcţie. Or, îmbunătăţirea continuă a calităţii produselor este una din condiţiile de bază de care depinde progresul rapid al industriei noastre chimice şi de aceea conducerile întreprinderilor, inginerii, tehnicienii, toţi oamenii muncii trebuie să acorde mai multă atenţie decît pînă acum acestei probleme. Lupta pentru ridicarea calităţii tuturor produselor chimice româneşti la nivelul produselor similare pe plan mondial este o îndatorire de onoare, o obligaţie patriotică a tuturor oamenilor muncii din întreprinderile chimice. Sîntem convinşi că ei vor răspunde cu cinste acestei îndatoriri. *(Aplauze)*.

În anii trecuţi au fost importate din străinătate nu numai instalaţii complexe, dar şi utilaje care, cu un mai mare efort din partea proiectanţilor şi constructorilor de maşini, puteau fi realizate în ţară. În perioada 1961—1966, volumul importurilor pentru industria chimică a fost de două ori mai mare decît cel al exporturilor. Desigur, în parte, aceasta îşi găseşte îndreptăţirea, ţinînd seama că industria noastră chimică este în plină dezvoltare. Aportul industriei noastre constructoare de maşini la dezvoltarea industriei chimice a reprezentat însă în şesenalul trecut numai 22 la sută din valoarea utilajului. Industriei chimice îi revine sarcina ca, paralel cu sporirea exporturilor de produse, mai ales prin îmbunătăţirea structurii şi calităţii acestora, să diminueze importurile de utilaj, solicitînd mai substanţial aportul construcţiei noastre de maşini la înzestrarea tehnică a întreprinderilor chimice. În acest cincinal ponderea utilajelor construite în ţară este mai mare decît în trecut. Ţinînd seama că actualmente există unele rămîneri în urmă în această direcţie, care pot crea greutăţi în darea în folosinţă a noilor unităţi industriale chimice, cu repercusiuni asupra întregii economii, Ministerul Industriei Construcţiilor de Maşini, întreprinderile sale trebuie să acorde cea mai mare atenţie executării la timp, în condiţiuni bune, a utilajului.

O altă problemă asupra căreia doresc să mă opresc este preţul de cost ridicat al unor produse chimice. Se ştie că o serie de instalaţii puse în funcţiune în perioada 1960—1966 nu au atins nici pînă în prezent indicatorii tehnico-economici proiectaţi. Astfel, instalaţia de polietilenă a realizat numai 64 la sută din capacitatea de producţie stabilită în proiect. Indicii de productivitate la această instalaţie au atins 67 la sută din prevederi, iar preţul de cost a fost depăşit cu 51 la sută. La P.V.C. emulsie Borzeşti nivelul producţiei a ajuns abia la 48 la sută din capacitatea proiectată, productivitatea muncii nu s-a ridicat decît la 45 la sută, iar preţul de cost s-a realizat în proporţie de 139 la sută. Celuloza Călăraşi produce încă şi acum cu 47 la sută din capacitatea proiectată; realizează abia 31 la sută din productivitatea muncii stabilită, atingînd un preţ de cost de aproape trei ori mai mare ca cel proiectat. Situaţii similare se mai pot întîlni şi la alte instalaţii chimice.

Este evident că asemenea stări de lucruri nu mai pot şi nu mai trebuie să fie tolerate sub nici un motiv. Sînt necesare măsuri urgente pentru lichidarea rapidă a acestei situaţii, pentru realizarea parametrilor tehnico-economici proiectaţi la toate instalaţiile. E necesar să acţionăm cu toată hotărîrea pentru a lichida în cel mai scurt timp depăşirea consumurilor de materii prime şi materiale, pentru a asigura realizarea producţiei la preţul de cost planificat. De asemenea, este necesar să se ia măsuri eficiente pentru realizarea în toate întreprinderile chimice a indicatorilor de productivitate a muncii prevăzuţi în proiecte. Este oare admisibil ca la noi să lucreze într-o fabrică de trei ori mai mulţi oameni decît într-o întreprindere similară din altă ţară ? Sînt mai puţin pricepuţi muncitorii, tehnicienii şi inginerii din România ? Funcţionarea ireproşabilă a unei industrii chimice, înzestrată cu utilaje automatizate, moderne, cum este a noastră, impune un regim de ordine şi disciplină desăvîrşit. Neglijenţa, indisciplina, în mînuirea maşinilor perfecţionate nu se pot solda decît cu grave prejudicii pentru economie, pentru interesele clasei muncitoare, ale poporului. Trebuie să punem capăt indulgenţei, nepăsării, să asigurăm respectarea strictă a regimului de muncă propriu unei industrii avansate, de înaltă productivitate. La ce foloseşte faptul că un muncitor, tehnician sau inginer care a părăsit o instalaţie pe care a fost pus să o supravegheze, îşi face autocritică după ce a adus pagube de milioane de lei ? E aceasta în folosul clasei muncitoare, în folosul construirii socialismului în ţara noastră ? Trebuie să punem capăt acestei stări de lucruri, tovarăşi. Critica, autocritica sînt bune, sînt un instrument al dezvoltării noastre sociale, dar acolo unde se încalcă disciplina, unde se nesocoteşte îndeplinirea exemplară a obligaţiilor, cei vinovaţi trebuie să tragă consecinţele, indiferent cine sînt.

Acesta este şi sensul măsurilor stabilite în ultimul timp de partid şi guvern, privind reglementarea mai judicioasă a orarului de lucru, întărirea disciplinei muncii. Considerăm că toţi conducătorii de întreprinderi, toţi oamenii muncii au datoria de a asigura traducerea în viaţă a acestor măsuri, în interesul economiei naţionale, al bunăstării întregului popor.

După cum ştiţi, în toate ramurile industriei naţionale se desfăşoară în prezent o intensă acţiune de perfecţionare a organizării producţiei şi a muncii. Roadele pozitive ale acestei acţiuni se văd de pe acum, ele contribuind la creşterea productivităţii muncii, la scăderea cheltuielilor de producţie, la creşterea rentabilităţii economice. În unele întreprinderi ale industriei chimice această acţiune a dus, după cum s-a arătat aici, la unele rezultate bune. După părerea noastră, ea nu se desfăşoară încă cu toată intensitatea, nu a dus la luarea unor măsuri mai hotărîte. Ministerul Industriei Chimice trebuie să asigure perfecţionarea, pe baze ştiinţifice, a organizării producţiei şi a muncii în toate întreprinderile acestei ramuri, introducerea metodelor celor mai avansate de fabricaţie care s-au impus pe plan mondial şi care, de altfel, sînt prevăzute în proiectele instalaţiilor pe care le-am importat.

După cum se ştie, în cursul acestui cincinal, pentru dezvoltarea chimiei au fost alocate investiţii în valoare de peste 31 miliarde lei. Se prevede atît dezvoltarea centrelor chimice existente cît şi construirea unor noi combinate. În 1970, din cele 16 regiunile ale ţării 14 vor deveni puternice centre chimice. Realizarea uriaşului volum de investiţii prevăzut de cincinal în această ramură pune în faţa proiectanţilor şi constructorilor răspunderi deosebit de mari.

În ultimul timp au fost luate o serie de măsuri care au creat condiţii mai bune pentru îndeplinirea planului de investiţii. Se cunosc acum din vreme amplasamentele şi volumele de investiţii, s-au adus unele simplificări în munca de proiectare şi aprobare a documentaţiilor, s-a îmbunătăţit sistemul de finanţare; se acordă un sprijin deosebit şantierelor industriei chimice, punîndu-li-se la dispoziţie materialele şi forţa de muncă necesare. Dar, aşa cum s-a subliniat în consfătuire, realizarea planului de investiţii în chimie continuă să fie grevată de deficienţe foarte serioase. Trebuie arătat că dacă pe ţară, în primele 6 luni, investiţiile anului 1967 au fost realizate în proporţie de 43 la sută, iar în cadrul unor ministere de peste 50 la sută, la chimie s-a realizat numai 32,9 la sută din plan.

Tovarăşii care au vorbit aici ne-au asigurat că s-au luat măsuri, că proiectele sînt gata aproape în întregime. Din felul în care s-au desfăşurat lucrările pe primele 6 luni nu s-ar putea trage o concluzie prea optimistă. Din păcate, în acest sector realizarea investiţiilor întîmpină neajunsuri foarte serioase.

S-a vorbit pe drept cuvînt, în cadrul consfătuirii, şi s-a subliniat şi cu alte ocazii, faptul că nu întotdeauna s-a acordat atenţia necesară alegerii soluţiilor tehnico-economice celor mai corespunzătoare condiţiilor ţării noastre şi nivelului mondial de dezvoltare a chimiei. La proiectarea unor lucrări s-au admis soluţii care au scumpit în mod nejustificat lucrările, au dus la risipă de teren agricol şi la consumuri mari de materiale de construcţii şi instalaţii.

Un număr de întreprinderi chimice importante s-au construit fără un temeinic studiu economic şi tehnic prealabil, ceea ce a favorizat manifestarea în acest sector a spiritului voluntarist, luarea unor hotărîri improvizate, întîmplătoare, nefondate din punct de vedere tehnic şi economic. Aceasta a avut ca urmare şi unele discrepanţe între dezvoltarea chimiei şi interesele economiei naţionale, orientarea unor eforturi materiale spre direcţii care nu corespundeau întru totul acestor interese.

Grave neajunsuri a generat practica deschiderii unor lucrări chimice fără proiectele tehnice şi studiile economice corespunzătoare. Acestei practici trebuie să i se pună capăt cu desăvîrşire. Motivările aduse, încercarea de a demonstra că derogarea de la aceste norme se face în interesul accelerării îndeplinirii planului de investiţii, respectării termenelor de dare în funcţiune a obiectivelor noi, s-au dovedit total iluzorii. Dimpotrivă, departe de a contribui la grăbirea construcţiilor, acest stil de lucru s-a soldat cu daune importante pentru economia noastră, a generat încurcături şi greutăţi, a împiedicat lichidarea mai grabnică a lipsurilor ce se manifestă în acest sector. Este cunoscut faptul că începerea lucrărilor la marile construcţii chimice de la Craiova, Turnu Măgurele şi altele fără proiecte tehnice şi economice s-a soldat cu ridicarea costurilor lucrărilor respective, precum şi cu tergiversarea îndelungată a intrării lor în funcţiune. Nici pînă astăzi nu există de fapt un proiect tehnico-economic aprobat al Combinatului chimic din Craiova. Suplimentările peste ceea ce s-a stabilit iniţial au depăşit 600 de milioane lei. În mai, Ministerul Industriei Chimice ne-a informat că abia la sfîrşitul anului va fi în stare să prezinte o situaţie definitivă a combinatului. Folosindu-se, de asemenea, argumentul realizării la timp a planului de investiţii, anul trecut s-au cerut derogări pentru începerea construcţiilor chimice de la Piteşti şi Rîmnicu Vîlcea. Lipsa proiectelor a întîrziat însă deschiderea şantierelor, a frînat ritmul construcţiei, iar în prezent lucrările pe aceste şantiere prezintă o serioasă rămînere în urmă. Faptul că am dat de un an de zile derogări nu a dus decît la risipă de bani şi mijloace, scutindu-i pe tovarăşii care se ocupă de acest sector de răspundereă de a prezenta lucrurile bine puse la punct spre aprobare. E de înţeles tovarăşi că asemenea stări de lucruri trebuie să fie lichidate cu desăvîrşire, pentru că admiterea începerii lucrărilor fără proiecte nu numai că nu ajută la grăbirea construcţiilor, ci dimpotrivă sînt o sursă de întîrziere, de dezordine şi greutăţi.

Deşi avem 5 institute de proiectare în care lucrează peste 2 800 de proiectanţi, nu s-a acordat suficientă atenţie bunei lor funcţionări, specializării judicioase a acestei activităţi. Ţinînd seama de faptul că industria chimică se va dezvolta şi în viitor în ritm rapid, precum şi de posibilitatea exportării unor instalaţii şi proiecte, este necasar să se asigure îmbunătăţirea radicală a activităţii noastre de proiectare, specializarea riguroasă a grupelor de proiectanţi. Pe această cale se vor putea lichida rapid o serie de neajunsuri care mai dăinuie în acest domeniu, va putea creşte rolul proiectanţilor în realizarea la un nivel calitativ din ce în ce mai înalt a planului de investiţii.

Şi în domeniul construcţiilor şi montajului se manifestă o serie de neajunsuri provocate de neglijarea îndelungată a organizării şi specializării întreprinderilor de construcţii-montaj. Crearea unui minister special pentru construcţiile chimice şi rafinării a adus oarecari îmbunătăţiri în acest domeniu, dar desigur sîntem încă abia la început. Volumul mare de lucrări ce urmează a fi executate în aceşti ani cere luarea unor măsuri hotărîte pentru perfecţionarea în continuare a activităţii de construcţie şi montaj. Neadmiţîndu-se nici un fel de concesii la calitatea lucrărilor, este necesar să se asigure totodată scurtarea termenelor de dare în folosinţă a noilor obiective, ţinîndu-se seama de faptul că la noi aceste termene sînt încă foarte lungi, uneori de circa două ori mai mari decît în unele ţări avansate. O cale eficientă pentru reducerea duratei lucrărilor de construcţie şi îmbunătăţirea calităţii construcţiei şi montajului o constituie trecerea mai hotărîtă la specializarea acestor întreprinderi, la profilarea lor pe diferite genuri de lucrări. Conducerea Ministerului Industriei Chimice trebuie să manifeste mai multă exigenţă faţă de proiectanţi — care lucrează de altfel sub conducerea sa nemijlocită — precum şi faţă de constructori şi instalatori. Ministerul Construcţiilor pentru Industria Chimică şi Rafinării, conducerea sa trebuie să considere că a trecut perioada de experienţă — sînt deja şase luni de la creare — să intre normal în funcţiune, să acţioneze cu toată hotărîrea pentru îndeplinirea sarcinilor mari ce li s-au încredinţat.

În cadrul consfătuirii, atît în cuprinsul expunerii cît şi în cursul discuţiilor, au fost criticate, pe drept cuvînt, toate aceste neajunsuri grave ce mai persistă în industria chimică din România, frînînd dezvoltarea ei în ritmul şi la nivelul corespunzător. Stările de lucruri negative existente în producţia chimică s-au explicat aici, ca şi cu alte ocazii, prin deficienţe de ordin tehnic, prin competenţa şi calificarea slabă a unor cadre tehnice. Desigur, acestea au însemnătatea lor incontestabilă printre factorii care influenţează în sens negativ acest domeniu. Dar esenţiale sînt lipsurile manifestate în planificarea şi organizarea activităţii din industria chimică, îndrumarea defectuoasă a unităţilor de producţie, deficienţele existente în asistenţa operativă, concretă acordată acestora pentru a-şi îndeplini marile sarcini puse de partidul şi statul nostru în domeniul dezvoltării chimiei.

Despre aceste lipsuri şi deficienţe s-a vorbit mult. Ele au fost constatate în repetate rînduri de-a lungul anilor, s-au făcut critici şi autocritici, s-au luat şi angajamente, dar îmbunătăţiri radicale şi hotărîte nu s-au operat întotdeauna.

Se pare că unii tovarăşii au început să se obişnuiască cu lipsurile, să le considere un lucru firesc, natural, un fel de fatalitate pe care trebuie s-o acceptăm şi împotriva căreia nu avem ce face. Se pune întrebarea: de ce persistă aceste neajunsuri şi defecţiuni? De ce unii lucrători din industria chimică, conducerile unor întreprinderi, unele cadre de răspundere din acest sector se împacă cu stările de lucru negative devenite cronice? Adevărata explicaţie constă probabil în faptul că în acest sector nu a domnit un spirit de suficientă exigenţă în muncă, s-au tolerat şi muşamalizat lipsurile şi greşelile, nu au fost luate măsuri hotărîte împotriva celor care s-au făcut vinovaţi de proasta gospodărire a fondurilor de investiţii, de conducerea incompetentă a întreprinderilor, a întregii activităţii.

Unele lipsuri au fost mult timp justificate, şi continuă să fie şi astăzi, prin lipsa de experienţă. E drept, industria chimică constituie oarecum o ramură nouă în tabloul economiei noastre naţionale şi, într-un anumit sens, trebuie să plătim pentru rămînerea în urmă moştenită din trecut, să facem sacrificii pentru a învăţa. Trebuie să spunem însă că am plătit şi plătim prea scump pentru acumularea experienţei necesare, şi în nici un caz nu mai putem admite să dăm în continuare acest tribut.

În acelaşi timp însă lipsa de experienţă nu poate constitui o justificare plauzibilă pentru toate greşelile comise în acest sector, pentru toate deficienţele manifestate. După mai bine de două decenii de construcţie socialistă ne putem considera la un stadiu de dezvoltare destul de evoluat pentru a dovedi mai mult spirit gospodăresc în mînuirea fondurilor statului, pentru a dirija eficient eforturile materiale şi umane în cadrul acestei ramuri de importanţă esenţială pentru progresul economic al României. Ceea ce se cere în prezent este mai mult spirit de răspundere în abordarea problemelor industriei chimice, un stil de muncă mai ştiinţific, bazat pe studierea aprofundată a nevoilor şi posibilităţilor economiei noastre, gospodărirea mai chibzuită a fondurilor consacrate dezvoltării acestei ramuri. Îndeplinirea sarcinilor trasate de partid în acest domeniu impune o înaltă răspundere în conducerea şi gospodărirea tuturor întreprinderilor industriale, intransigenţă faţă de stările de lucruri negative, spirit receptiv faţă de tot ceea ce e nou şi înaintat în industria chimică din întreaga lume. Considerăm că ţara noastră dispune de suficiente forţe ştiinţifice şi economice, de numeroase cadre capabile, de lucrători bine pregătiţi, care pot asigura lichidarea rapidă a neajunsurilor din industria chimică, ridicarea nivelului calitativ al muncii noastre în acest domeniu, îndeplinirea exemplară a sarcinilor trasate de Congresul al IX-lea al partidului pentru progresul chimiei româneşti. *(Aplauze).*

TOVARĂŞI,

Dezvoltarea în ritm rapid a industriei chimice este condiţionată în mare măsură şi de asigurarea cadrelor necesare noilor unităţi, de ridicarea continuă a calificării profesionale a tuturor oamenilor muncii care lucrează în chimie. Este necesar să se acorde o atenţie sporită acţiunii de calificare a muncitorilor, de pregătire a cadrelor tehnice, ţinîndu-se seama de faptul că insta-

laţiile chimice de înaltă tehnicitate nu pot funcţiona în bune condiţiuni, la întreaga lor capacitate, dacă nu sînt deservite de oameni temeinic pregătiţi din punct de vedere profesional. Trebuie spus că şi în acest domeniu Ministerul Industriei Chimice are — pe lîngă o serie de rezultate bune — numeroase deficienţe. Ministerul trebuie să asigure încadrarea tuturor instalaţiilor cu ingineri de specialitate, să determine o folosire mai judicioasă a specialiştilor cu studii superioare, reducînd aparatul administrativ, repartizînd specialiştii în special în sectoarele de concepţie, cercetare şi producţie. Concentrarea în minister şi în alte munci administrative a unui număr mare de specialişti a lipsit producţia, concepţia şi cercetarea de cadrele necesare. Un fenomen negativ care influenţează asupra bunei funcţionări a instalaţiilor îl constituie fluctuaţia mare a cadrelor. Trebuie să se ia de îndată măsuri pentru lichidarea acestei tendinţe, pentru permanentizarea cadrelor de muncitori, tehnicieni şi ingineri în producţie. Recent, Comitetul Executiv al C.C. al P.C.R. a aprobat un plan de măsuri pentru pregătirea cadrelor necesare instalaţiilor ce vor fi puse în funcţiune pînă în anul 1970. Revin Ministerului Industriei Chimice şi Ministerului Învăţămîntului sarcina de a asigura realizarea în cele mai bune condiţiuni a prevederilor acestui plan.

Pe drept cuvînt, tovarăşul Nenițescu s-a referit aici la necesitatea îmbunătăţirii profilului inginerilor chimişti. Trebuie să asigurăm ca profilul viitorilor ingineri chimişti să corespundă din ce în ce mai bine noilor condiţii de muncă din chimie.

Dezvoltarea ascendentă a industriei noastre chimice impune, de asemenea, extinderea şi intensificarea activităţii de cercetare ştiinţifică. În domeniul chimiei funcţionează la ora actuală un număr de 26 institute, centre şi laboratoare uzinale de cercetare chimică, cuprinzînd peste 1 200 de cercetători, fără a mai vorbi de personalul ajutător. Dispunem de un corp numeros şi valoros de oameni de ştiinţă şi cercetători chimişti, de un important potenţial ştiinţific material şi uman.

Chimia noastră are înaintaşi care au făcut cinste ştiinţei româneşti, ridicîndu-i prestigiul şi peste hotare. Fără îndoială, şi astăzi avem cadre de cercetători ştiinţifici în stare să rezolve cele mai complexe probleme ale dezvoltării industriei chimice.

În decursul anilor, cercetarea a obţinut o serie de rezultate preţioase care au contribuit la realizarea sarcinilor industriei chimice. Este necesar să recunoaştem însă că realizările nu sînt încă pe măsura aşteptărilor şi nici a posibilităţilor cercetătorilor noştri. Cercetarea ştiinţifică nu este orientată în suficientă măsură spre problemele centrale ale progresului rapid al industriei noastre chimice; se depun încă eforturi pentru lucrări care nu-şi găsesc nici o aplicaţie practică.

Sigur, între sutele de lucrări elaborate de cercetătorii ştiinţifici multe ar putea fi aplicate în mod eficient. Dar sînt printre ele şi dintre acelea pentru care s-a cheltuit muncă, mijloace financiare şi materiale, dar care nu-şi găsesc nici o aplicare practică. Pe drept cuvînt, mai mulţi tovarăşi au afirmat că cercetarea trebuie să-şi găsească finalizarea în producţie. Valoarea muncii unui cercetător se poate aprecia nu în raport cu numărul de comunicări sau de articole publicate, ci în raport cu rezultatele pe care le-a determinat în producţie, cu măsura în care descoperirile sale sînt simţite de popor. Se poate spune că cercetarea se împleteşte strîns cu nevoile dezvoltării economico-sociale cînd ea este dusă pînă la capăt, cînd cercetătorul nu se mulţumeşte cu brevetarea, ci răspunde de felul în care rezultatele muncii sale reuşesc să fie aplicate în producţie. *(Aplauze)*. Văd în aplauzele dv. o critică la adresa cercetătorilor care nu se străduiesc să ducă pînă la capăt cercetările lor. *(Aplauze)*.

Deşi s-au stabilit măsuri pentru o mai bună coordonare a activităţii de cercetare, colaborarea între unităţile de cercetare cu profil chimic este încă defectuoasă. Avem şi la Ministerul Industriei Chimice şi la Academie institute de cercetare, laboratoare uzinale şi centre de cercetare care lucrează disperat şi nu dau rezultate pe măsura posibilităţilor pe care le-ar oferi eforturile lor unite. Rămîne încă în stadiu de deziderat elaborarea unui program unic care să răspundă într-un mod mai direct cerinţelor actuale ale dezvoltării chimiei şi perspectivelor ei de viitor. Pe drept cuvînt unii tovarăşi au adus critici în consfătuire activităţii de cercetare, subliniind că nici Consiliul Naţional al Cercetării Ştiinţifice, nici Ministerul Industriei Chimice nu acordă încă atenţia cuvenită ridicării cercetării din chimie la nivelul condiţiilor şi cerinţelor actuale. Este necesar să se treacă în cel mai scurt timp la unirea tuturor eforturilor pe baza unui plan unic de cercetare care să ţină seama atît de necesităţile înfăptuirii planului actual de dezvoltare a industriei chimice, cît şi de perspectivele planului cincinal 1971—1975 şi chiar de perioada mai îndepărtată, pînă în 1980.

Planurile de cercetare trebuie să-şi propună a da răspuns unor probleme stringente ale producţiei chimice, începînd cu exploatarea şi valorificarea superioară a materiilor prime şi continuînd cu elaborarea tehnologiilor de fabricaţie, proiectarea şi realizarea constructivă a instalaţiilor, perfecţionarea şi optimizarea proceselor de producţie. Cercetarea chimică trebuie să fie principalul factor motor în diversificarea şi înnoirea continuă a producţiei chimice, îndeosebi a înlocuitorilor de metale, a catalizatorilor, a fibrelor şi firelor sintetice, a materialelor de construcţie, a maselor plastice, cauciucului sintetic de calitate superioară, a îngrăşămintelor chimice, a substanţelor biostimulatoare şi de protecţie a plantelor. Se cer, de asemenea, intensificate cercetările pentru studierea cauzelor coroziunii şi degradării materialelor şi elaborarea unor metode şi procedee noi în vederea combaterii acesteia. Fără îndoială că cercetătorii noştri vor răspunde acestor cerinţe, vor obţine rezultate bune în activitatea lor ştiinţifică. *(Aplauze)*.

M-am oprit în cuvîntul meu asupra cîtorva probleme în legătură cu care am vrut să atrag atenţia în mod deosebit. Aceasta nu înseamnă că celelalte probleme ale chimiei sînt de mai mică importanţă; ele au fost însă pe larg abordate în cursul consfătuirii şi vor trebui să se bucure de toată atenţia din partea conducerii ministerului. Dezbaterea în spirit critic şi autocritic a activităţii industriei chimice va stimula fără îndoială energia oamenilor muncii din acest domeniu, hotărîrea lor de a lichida cît mai grabnic neajunsurile, de a ridica nivelul producţiei chimice.

Este necesar să se acorde mai multă atenţie îmbunătăţirii metodelor de conducere şi planificare a acestui sector industrial, în vederea creşterii răspunderii tuturor cadrelor, a tuturor lucrătorilor, pentru îndeplinirea prevederilor planului. Cred că angajamentul luat aici în numele conducerii ministerului, al tuturor chimiştilor, de către tovarăşul Scarlat, se va traduce în viaţă în cel mai scurt timp. *(Aplauze)*. Trebuie luate măsuri hotărîtoare pentru lichidarea practicilor birocratice care frînează iniţiativa unităţilor, pentru ridicarea continuă a calităţii muncii de îndrumare a unităţilor de producţie, de proiectare şi cercetare. Conducerea ministerului, conducerile combinatelor chimice, institutelor de proiectare şi cercetare trebuie să stabilească măsuri concrete pentru îndeplinirea sarcinilor de mare răspundere ce stau în faţa industriei chimice. Este necesar să se acţioneze cu mai multă fermitate şi simţ de răspundere decît pînă acum.

În aducerea la îndeplinire a sarcinilor ce stau în faţa industriei chimice, comitetelor regionale de partid, organelor şi organizaţiilor de partid care lucrează în întreprinderile chimice le revin îndatoriri de seamă. Ele trebuie să desfăşoare o muncă neobosită pentru mobilizarea colectivelor din toate întreprinderile la transpunerea în viaţă a măsurilor stabilite de consfătuire, pentru realizarea exemplară, cantitativă şi calitativă a sarcinilor de producţie, pentru intensificarea cercetării ştiinţifice, pentru perfecţionarea şi calitativă activităţii în această importantă ramură a economiei naţionale.

TOVARĂŞI,

După cum ştiţi, în perioada care a trecut de la Congresul al IX-lea, partidul şi guvernul au elaborat şi adoptat un întreg complex de măsuri îndreptate spre îmbunătăţirea continuă a conducerii, planificării şi organizării economiei naţionale, a întregii vieţi sociale. În această ordine de idei recenta plenară a Comitetului Central al partidului a dezbătut şi aprobat directivele pentru elaborarea viitorului plan cincinal pe perioada 1971—1975, precum şi în perspectivă, pînă în 1980. Trecerea la elaborarea cu trei ani şi jumătate înainte a planului permite ca noul cincinal să se întemeieze pe o analiză profundă a condiţiilor, posibilităţilor şi nevoilor economiei naţionale, ale întregii societăţi. Firul roşu care străbate de la un capăt la altul directivele pentru elaborarea viitorului cincinal este grija pentru asigurarea unui progres neîntrerupt al tuturor ramurilor producţiei de bunuri materiale, pentru ridicarea calitativă a întregii noastre economii, pentru apropierea de ţările avansate ale lumii din punct de vedere al producţiei şi productivităţii muncii, al randamentului activităţii economice, al gradului de civilizaţie materială şi culturală a societăţii noastre. Ţinînd seama de cerinţele şi avantajele revoluţiei tehnico-ştiinţifice ce se desfăşoară pe plan mondial, directivele pentru elaborarea cincinalului 1971—1975 prevăd eforturi sporite pentru dezvoltarea cercetărilor ştiinţifice şi aplicarea pe scară largă a cuceririlor ştiinţei şi tehnicii noi în producţie, pentru dezvoltarea accelerată a ramurilor-cheie, caracteristice unei economii

moderne, pentru perfecționarea continuă a organizării producției și muncii, a conducerii și planificării economiei naționale.

În acest context, un loc deosebit de important revine industriei chimice care în perspectiva anilor viitori va căpăta o pondere tot mai mare în economia României. Absorbind în continuare o parte însemnată din fondurile de investiții, industria chimică va fi chemată să dea o înaltă valorificare economică resurselor naturale ale țării, să contribuie pe scară largă la satisfacerea cerințelor economiei și pieței interne cît și la dezvoltarea comerțului exterior al țării noastre. Perspectiva ce se deschide în fața industriei noastre chimice este deosebit de însuflețitoare. Ea impune eforturi intense pentru lichidarea tuturor neajunsurilor provocate de superficialitate și lipsă de răspundere, pentru ridicarea industriei chimice la nivelul exigențelor actuale ale partidului, ale întregului nostru popor. *(Aplauze).*

TOVARĂȘI,

Dezvoltarea în ritm înalt a economiei naționale creează condiții pentru ridicarea continuă a nivelului de viață al oamenilor muncii. Consecvent scopului fundamental al politicii sale, partidul nostru se preocupă continuu de îmbunătățirea nivelului de trai material și cultural al oamenilor muncii. Măsurile recente adoptate de conducerea partidului și guvernului privind ridicarea salariilor mici cu un an mai devreme decît prevedeau directivele Congresului al IX-lea demonstrează elocvent această preocupare.

Luarea acestor măsuri a devenit posibilă ca urmare a rezultatelor bune obținute în realizarea planului, în reducerea cheltuielilor de producție și folosirea mai economicoasă a mijloacelor materiale și financiare din economie. Trebuie spus însă că în această privință mai avem încă multe de făcut, mai există încă mari rezerve. Fiecare întreprindere, fiecare minister, fiecare unitate economică trebuie să acorde o atenție și mai mare în viitor reducerii cheltuielilor, lichidării surselor de risipă, folosirii eficiente a mijloacelor materiale și financiare, fructificării cu maximum de randament a fiecărui leu cheltuit din avutul poporului. Recent, după cum știți, au fost luate măsuri pentru îmbunătățirea și raționalizarea folosirii mijloacelor auto, măsuri determinate de faptul că în ultimii ani, în mod nejustificat, parcul de mijloace auto pus la dispoziție de către stat salariaților a crescut de cîteva ori. Aceste măsuri ne vor permite să realizăm anual economii de 500—600 milioane lei. Asemenea posibilități de economii mai sînt și în alte domenii de activitate; pentru punerea lor în evidență este necesar să așezăm cu mai multă hotărîre activitatea tuturor unităților pe principii economice.

Toate măsurile luate de partid și guvern, cît și cele în curs de pregătire, urmăresc asigurarea mersului tot mai ferm pe linia înfăptuirii sarcinilor trasate de Congresul al IX-lea al partidului.

Ele vor contribui la întărirea forței economice și politice a patriei noastre, la ridicarea bunăstării întregului popor. Realizînd tot mai bine sarcinile construcției socialiste în țara noastră, făcînd să înflorească continuu România socialistă, noi ne îndeplinim nu numai o îndatorire sacră față de poporul român, ci ne facem datoria și față de cauza celor ce muncesc din întreaga lume, ne achităm și de o importantă obligație internațională. Sîntem profund încredințați că cu cît fiecare țară socialistă este mai prosperă și mai puternică, cu atît mai puternic va fi sistemul socialist mondial, cu atît mai mare va fi prestigiul ideilor socialismului în întreaga lume. *(Aplauze).* Muncind pentru prosperitatea patriei noastre, ne aducem în același timp contribuția la lupta tuturor forțelor antiimperialiste, la cauza coeziunii mișcării comuniste și muncitorești internaționale, la triumful păcii și progresului social în lume. *(Aplauze).*

În încheiere aș dori să subliniez încă o dată, tovarăși, că dacă m-am oprit mai mult asupra unor neajunsuri am făcut-o pentru că ele sînt deosebit de serioase și ne provoacă mari greutăți. Am făcut-o și din convingerea că participanții la consfătuire, lucrătorii din industria chimică vor înțelege aceste critici, luînd cele mai grabnice măsuri pentru a asigura îmbunătățirea activității în acest sector. *(Aplauze prelungite).*

Ne exprimăm convingerea că muncitorii, specialiștii și cercetătorii, toți oamenii muncii din industria chimică nu vor precupeți nici un efort pentru a asigura progresul neîntrerupt al acestei importante ramuri a economiei naționale, contribuind astfel la înfăptuirea hotărîrilor Congresului al IX-lea, la înflorirea României socialiste *(Aplauze).*

Vă urez din toată inima spor la muncă, succese tot mai mari în dezvoltarea industriei chimice românești! *(Aplauze prelungite).*

Concluziile dezbaterilor pe secții în cadrul Consfătuirii pe țară a lucrătorilor din industria chimică

Lucrările desfășurate pe secții de specialitate au constituit un prilej important de analiză a activității desfășurate în ultimii ani în toate ramurile industriale. Discuțiile, numeroasele propuneri și soluții izvorîte din experiența practică, examinarea în spirit critic a unor neajunsuri au constituit un eficient schimb de experiență, o contribuție însemnată la stabilirea problemelor ce trebuie rezolvate în fiecare sector pentru înlăturarea deficiențelor actuale.

În concluziile lucrărilor Secției chimie organică și medicamente s-a subliniat că există condiții ca pînă la sfîrșitul anului 1967 să se obțină o producție suplimentară de 30 000 garnituri anvelope, 300 t plastifianți, 400 t coloranți organici, 60 t materiale plastice prelucrate, 500 t lacuri și vopsele și peste 10 t produse medicamentoase. Printr-o mai mare specializare a uzinelor cu profil asemănător în domeniul lacurilor și vopselelor, al prelucrării materialelor plastice și al medicamentelor, se va putea crea numai în sectorul de lacuri și vopsele o capacitate suplimentară de circa 10 000 t/an. Activitatea institutelor de cercetări departamentale, a laboratoarelor centrale și uzinale trebuie să fie intensificată în continuare pentru elaborarea tehnologiilor unor noi produse, îmbunătățirea calității celor existente, extinderea gamei de sortimente de medicamente, coloranți, lacuri, vopsele și materiale plastice.

O bună parte din discuțiile Secției petrochimie, fibre, materiale plastice și cauciuc s-au axat pe problemele realizării cu maximum de eficiență a programului de investiții în scopul scurtării timpului de realizare a instalațiilor în industria chimică și al reducerii perioadei de atingere a parametrilor proiectați. În vederea îmbunătățirii contractării și realizării instalațiilor, în discuții s-a propus ca responsabilitatea colectivelor de contractare să nu înceteze decît o dată cu atingerea parametrilor proiectați. În scopul ridicării nivelului calitativ al produselor și menținerii lor continue la nivelul mondial, participanții la discuții au subliniat necesitatea de a intensifica munca de cercetare și de a se desfășura o activitate continuă de modernizare a instalațiilor depășite ca nivel tehnic și de asigurare a unor noi produse și sortimente.

Din concluziile secției de îngrășăminte chimice și produse anorganice de bază rezultă o serie de măsuri care aplicate vor permite ca situația producției de îngrășăminte să se îmbunătățească, iar producția în sectorul anorganic să se dezvolte în vederea acoperirii în mai bune condiții a necesităților economiei naționale. Vorbitorii au înfățișat cauzele care au contribuit la nefuncționarea la întreaga capacitate a unor instalații la combinatele de la Turnu Măgurele și Craiova și au formulat propuneri în vederea atingerii parametrilor proiectați, asigurării unei producții ritmice, rentabilizării produselor și altele. S-a solicitat Ministerului Industriei Construcțiilor de Mașini să respecte termenele de livrare a utilajelor care sînt corelate cu livrările din import, precum și calitatea prescrisă, iar Ministerului Căilor Ferate să asigure în mod ritmic transportul îngrășămintelor la beneficiar. La rîndul său Ministerul Comerțului Exterior trebuie să manifeste mai multă maturitate în contractarea instalațiilor și utilajelor.

Discuțiile din cadrul Secției industriei de metalurgie neferoasă au subliniat că acest sector a fost dotat în ultimii ani cu utilaje și instalații moderne de mare productivitate, reprezentînd cele mai noi realizări ale tehnicii actuale. Ca urmare a acestor condiții, în primul semestru al anului, planul de producție a fost depășit cu peste 70 mil. lei. Rezultate bune au fost obținute în rentabilizarea întreprinderilor și pe linia organizării științifice a producției și a muncii. În prezent toate unitățile sectorului lucrează cu beneficii. Totodată, s-a realizat 51 la sută din planul anual de construcții și montaj, creîndu-se condiții pentru scurtarea termenelor de dare în exploatare a principalelor obiective de la Slatina și Oradea cu 4—6 luni. S-a subliniat necesitatea ca pe viitor, pentru instalațiile ce se vor importa, să se acorde posibilitatea proiectanților pe specialități să verifice în exploatare instalațiile oferite și numai după aceea să se stabilească valabilitatea garanțiilor date de furnizor.

Concluziile la lucrările secției mecano-energetice au scos în evidență îndeosebi aspectele legate de nerespectarea în totalitate a sistemului de reparații preventiv planificate la unele întreprinderi, precum și lipsurile existente pe linia întreținerii instalațiilor și utilajelor. Cu o atenție deosebită s-au analizat lipsurile ce se manifestă în organizarea reviziilor instalațiilor, cauzele întreruperilor în alimentarea cu energie electrică ce s-au produs la unele unități. În timpul dezbaterilor s-au propus, între altele, întărirea sectorului mecano-energetic și automatizare din întreprinderi, organizarea optimă a lucrărilor de reparații și de întreținere, stabilirea timpului real de oprire pentru reviziile instalațiilor, dezvoltarea sectorului de proiectare de piese de schimb în întreprinderi, școlarizarea operatorilor chimiști pentru a-i putea folosi și la întreținerea instalațiilor.

Concluziile, aprecierile și indicațiile valoroase din plenara consfătuirii, din dezbaterile pe secții vor aduce o contribuție hotărîtoare la perfecționarea continuă a activității industriei noastre chimice, la sporirea prestigiului ei peste hotare.

CHEMARE

către toți muncitorii, tehnicienii, inginerii, economiștii și oamenii de știință care activează în domeniul chimiei

Prima consfătuire pe țară a lucrătorilor din industria chimică, desfășurată la București în zilele de 3—5 iulie 1967, adresează o înflăcărată chemare tuturor muncitorilor, cercetătorilor, proiectanților, oamenilor de știință din unitățile și institutele Ministerului Industriei Chimice, ale Academiei și din învățământul superior pentru ridicarea pe o treaptă mai înaltă a acestei ramuri a economiei naționale.

Realizările obținute în primul an și jumătate al planului cincinal oglindesc realismul programului stabilit prin Directivele Congresului al IX-lea, hotărîrea întregului nostru popor de a înfăptui neabătut linia politică a partidului, de a-și consacra întreaga energie creatoare pentru dezvoltarea economiei naționale. La progresul general al economiei crește de la an la an contribuția oamenilor muncii din industria chimică — ramură modernă, care se dezvoltă într-un ritm deosebit de rapid. În perioada 1960—1965 producția industriei chimice, metalelor neferoase, hîrtiei și celulozei a crescut de 3 ori, ceea ce corespunde unui ritm anual de 24,5 la sută — cel mai înalt ritm realizat în industria noastră. Ritmul ridicat s-a menținut și în anul 1966. Delegații prezenți la consfătuire au raportat conducerii de partid și de stat realizarea planului producției globale pe primul semestru al acestui an în proporție de 101,4 la sută. În primele 5 luni beneficiile peste plan au reprezentat aproape 80 la sută din depășirile realizate în întregul an 1966.

Industria chimică furnizează cantități tot mai mari de îngrășăminte, biostimulatori și antidăunători pentru agricultură, fibre și fire pentru industria textilă, materiale plastice, metale neferoase, numeroase produse pentru celelalte ramuri ale industriei, medicamente, o gamă variată de bunuri de consum pentru populație. Crește continuu aportul industriei chimice la dezvoltarea comerțului exterior al țării noastre.

Acestea dovedesc capacitatea tehnică, inițiativa, hărnicia și talentul lucrătorilor din industria chimică, munca lor perseverentă pentru dezvoltarea continuă a acestei ramuri.

Consfătuirea, făcînd bilanțul realizărilor obținute, a dezvăluit totodată neajunsurile existente, a dezbătut pe larg sarcinile de viitor și, în lumina hotărîrilor Plenarei C.C. al P.C.R. din decembrie 1966, a stabilit căile și mijloacele înfăptuirii lor cu succes.

MUNCITORI, TEHNICIENI, INGINERI DIN INDUSTRIA CHIMICĂ

Continuarea în ritm susținut a industrializării socialiste a țării impune o puternică dezvoltare a ramurilor hotărîtoare ale economiei, între care un loc central îl ocupă industria chimică. Actualul plan cincinal prevede creșterea producției globale a industriei chimice de 2,3 ori față de 1965, cu un ritm mediu anual de creștere de 19 la sută.

Etapa nouă, calitativ superioară, a întregii noastre activități necesită realizarea unor instalații și tehnologii care să corespundă nivelului celui mai înalt atins pe plan mondial, obținînd astfel o eficiență economică maximă și o calitate a produselor care să satisfacă exigențele consumatorilor interni și ale pieței externe.

Să militäm pentru ridicarea nivelului tehnic și să punem un accent mai mare pe diversificarea producției, să asigurăm din resursele interne o gamă cît mai largă de produse chimice, cu un înalt grad de prelucrare și de un nivel calitativ superior. În adoptarea noilor tehnologii de fabricație să se prevadă linii de mare capacitate, cu eficiență economică ridicată, și să se urmărească folosirea proceselor continue de mare productivitate. În instalațiile existente să depunem eforturi pentru modernizarea tehnologiilor, mecanizarea și automatizarea operațiilor, în vederea creșterii randamentului acestora și îmbunătățirii calității produselor.

Să dezvoltăm producția de îngrășăminte chimice, antidăunători, biostimulatori, contribuind prin aceasta la progresul rapid al agriculturii socialiste.

Creșterea volumului de produse textile cere din partea noastră dezvoltarea producției fibrelor și firelor chimice, în vederea satisfacerii nevoilor mereu crescînde ale populației și a exigențelor sporite pentru calitate.

Să asigurăm creșterea producției de mase plastice peste ritmul prevăzut de cincinal, să lărgim gama sortimentelor și să ridicăm nivelul calitativ, astfel ca utilizarea lor în celelalte ramuri ale economiei să se extindă continuu. Să se acorde o atenție deosebită creării acelor sortimente de mase plastice care să permită înlocuirea în mod eficient a metalului.

Să valorificăm în continuare resursele naturale ale țării, prin dezvoltarea în ritm susținut a industriei chimice, a producției de celuloză și hîrtie și să mărim gradul de extracție a metalelor neferoase.

Lucrătorii din sectorul de medicamente să acorde o atenție mai mare diversificării producției, creării de noi sortimente la un nivel calitativ care să corespundă exigențelor din ce în ce mai mari ale medicinii moderne.

Să creștem continuu productivitatea muncii prin utilizarea cît mai rațională a timpului de lucru și a forței de muncă. Progresul tehnic ce se înregistrează pe plan mondial în domeniul chimiei obligă pe toți lucrătorii să-și perfecționeze cunoștințele de specialitate, să fie la curent cu tot ce este nou și înaintat în țară și în străinătate. Să ne preocupăm de ridicarea calificării profesionale și să desfășurăm o activitate creatoare pentru îmbunătățirea conducerii și organizării producției.

În întreprinderile din industria chimică există încă însemnate rezerve interne care pot fi puse în valoare în vederea reducerii continue a prețului de cost. Să depunem toate eforturile pentru descoperirea lor, contribuind astfel la rentabilizarea fiecărui produs.

Creșterea potențialului de producție al industriei noastre chimice și a nivelului calitativ al produselor se oglindește și în sporirea continuă a exportului. Să ne preocupăm în permanență de mărirea producției și ridicarea continuă a calității produselor, pentru a le face cît mai competitive pe piața externă.

Funcționarea la parametrii optimi a instalațiilor și utilajelor în întreprinderile din industria chimică este condiționată de conducerea rațională a proceselor tehnologice. Să îmbunătățim asistența tehnică în fiecare schimb, să întărim disciplina tehnologică și de muncă în toate secțiile și instalațiile, asigurînd astfel continuitatea procesului de producție și creșterea calității produselor.

Creșterea generală a nivelului profesional al lucrătorilor din industria chimică, experiența dobîndită în exploatarea unor instalații moderne de mare complexitate și execuția la nivel calitativ superior a noilor obiective va trebui să conducă la scurtarea perioadei de atingere a indicatorilor tehnico-economici proiectați.

LUCRĂTORI DIN SECTORUL DE INVESTIȚII PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

Actualul plan cincinal prevede ca din fondurile alocate industriei aproape o cincime să fie investită pentru dezvoltarea industriei chimice. Acest mare efort de investiții necesită participarea coordonată și activă a numeroși factori din diverse ramuri industriale. În vederea realizării noilor obiective ale industriei chimice, chemăm lucrătorii din Ministerul de Construcții pentru Industria Chimică și Rafinării și pe cei din Ministerul Industriei Construcțiilor de Mașini ca prin efort comun să corelăm mai bine livrările de utilaje tehnologice cu lucrările de construcții și montaje de pe șantiere, pentru respectarea și devansarea termenelor de punere în funcțiune. Prin întărirea continuă a colaborării să grăbim ritmul de execuție a lucrărilor, ținînd seama că de intrarea la timp în funcțiune a noilor capacități depinde realizarea sporului de producție prevăzut în actualul cincinal.

Exploatarea noilor instalații și utilaje din industria chimică, care au un grad înalt de mecanizare și automatizare, necesită cadre cu o temeinică pregătire

profesională. Să ne preocupăm de recrutarea și instruirea din timp a cadrelor pentru a putea exploata în bune condiții instalațiile moderne de înaltă tehnicitate.

MUNCITORI, TEHNICIENI ȘI INGINERI DIN SECTOARELE DE ÎNTREȚINERE ȘI REPARAȚII

Desfășurarea ritmică a producției necesită funcționarea neîntreruptă a utilajelor și instalațiilor. Aceasta depinde în mare măsură de exploatarea corectă, de grija ce se acordă calității lucrărilor de întreținere și reparații, de respectarea graficelor pentru efectuarea acestora și de funcționarea în bune condiții a instalațiilor de automatizare. Să îmbunătățim planificarea lucrărilor de revizie și întreținere și să respectăm instrucțiunile de intervenții la instalațiile chimice, preîntîmpinînd în felul acesta avariile și accidentele de muncă.

În prezent, importul de piese de schimb pentru utilajele și echipamentele din industria chimică necesită însemnate eforturi valutare din partea statului. Să folosim capacitatea noastră creatoare, potențialul tehnic de care dispunem pentru a asimila în atelierele proprii un volum și un sortiment cît mai mare de piese de schimb de calitate superioară și cu costuri reduse.

Prețul de cost al produselor industriei chimice este grevat de cheltuieli mari pentru înlocuirea și repararea utilajelor, echipamentelor, construcțiilor și instalațiilor, datorită condițiilor în care sînt exploatate și a efectelor coroziunii. Să folosim în instalațiile tehnologice cele mai adecvate materiale rezistente la coroziune, să întreținem și să exploatăm corect mașinile și utilajele, prelungindu-le astfel durata de funcționare și diminuînd în același timp cheltuielile de producție. Să ne preocupăm mai mult de economisirea energiei sub toate formele prin evitarea risipei și prin reducerea normelor de consum.

MUNCITORI, INGINERI, TEHNICIENI, ECONOMIȘTI

Pentru ridicarea calitativă a întregii activități economice, în prezent în întreaga țară se desfășoară o vastă acțiune pentru îmbunătățirea organizării științifice a producției și a muncii. Aceasta este o necesitate obiectivă impusă de progresul tehnic rapid, de sarcinile mari care stau în fața economiei naționale. Organizarea științifică a producției și a muncii, creînd cadrul favorabil pentru fructificarea maximă a potențialului tehnic și uman din întreprinderi, acționează ca o puternică forță de progres. Să îmbunătățim planificarea operativă și urmărirea realizării producției, să perfecționăm activitatea de evidență și calcul. Să acordăm o atenție mai mare introducerii metodelor noi în programarea producției, să creștem operativitatea sistemului informațional și folosirea lui în procesul de producție.

Pentru a obține o eficiență economică maximă, să organizăm temeinic producția fiecărei instalații și secții, a fiecărui loc de muncă, să asigurăm ritmicitatea producției, utilizarea completă a capacităților de producție, economisirea materilor prime și a materialelor. Să asigurăm maximum de operativitate în aprovizionarea tehnico-materială a întreprinderilor și să acordăm întreaga atenție respectării disciplinei contractuale.

CERCETĂTORI ȘI PROIECTANȚI, OAMENI DE ȘTIINȚĂ DIN INSTITUTELE DE CERCETĂRI ȘI DIN ÎNVĂȚĂMÎNTUL SUPERIOR

În condițiile actuale de dezvoltare a științei și tehnicii, activitatea de cercetare capătă o importanță deosebită. Baza tehnico-materială de care dispune cercetarea în domeniul chimiei, numărul și calificarea cercetătorilor au creat posibilitatea ca știința din țara noastră să aducă o contribuție din ce în ce mai mare la perfecționarea instalațiilor și a tehnologiilor, la diversificarea producției și îmbunătățirea calității produselor, la creșterea eficienței economice.

Continuînd tradiția științei chimice din țara noastră, să orientăm munca de cercetare cu precădere în direcția elaborării unor procese tehnologice și produse noi să dezvoltăm activitatea de cercetare în domeniul catalizatorilor, materialelor auxiliare și produselor de mic tonaj, protecției anticorozive a utilajelor și instalațiilor, purificării și epurării chimice și biologice a apelor reziduale, precum și al perfecționării proceselor tehnologice ale instalațiilor existente. Să urmărim valorificarea muncii de cercetare, prin aplicarea în practică a rezultatelor obținute într-un termen cît mai scurt.

În activitatea de proiectare să urmărim adoptarea celor mai moderne tehnologii, a unor soluții economice, amplasarea judicioasă a instalațiilor și utilajelor, precum și utilizarea la maximum a suprafețelor construite. Să ne preocupăm în permanență de reducerea consumului de metal și de micșorarea ponderii construcțiilor în volumul total de investiții. Să îmbunătățim continuu calitatea proiectelor și să depunem toate eforturile pentru crearea decalajului corespunzător între proiectarea și execuția lucrărilor pe șantier.

O sarcină de mare importanță pentru activitatea de proiectare o constituie valorificarea în mai mare măsură a proceselor tehnologice provenite din cercetarea proprie. La extinderea capacităților de producție să se folosească în mai mare măsură toate îmbunătățirile rezultate din exploatare, precum și să realizăm în țară un volum cît mai mare de utilaje.

Nivelul actual de dezvoltare a industriei noastre chimice și perspectivele ei de viitor implică sprijinul susținut al științei, intensificarea cercetărilor fundamentale și aplicative.

Oameni de știință din industrie, din cercetare și din învățămîntul superior vă chemăm ca, prin studiile și cercetările pe care le efectuați să contribuiți activ la îmbunătățirea tehnologiilor de fabricație, la creșterea numărului de sortimente și asimilarea de noi produse chimice, la îmbunătățirea calității produselor și a indicatorilor tehnico-economici ai instalațiilor.

Tovarăși,

Rezultatele obținute în activitatea depusă de noi pînă în prezent au dovedit că avem capacitatea tehnică și organizatorică de a îndeplini sarcini din ce în ce mai mari și mai complexe. Obiectivele de mare răspundere prevăzute în planul cincinal cer mobilizarea întregii energii creatoare de care dispunem pentru continua îmbunătățire a activității economice. Consfătuirea noastră asigură conducerea de partid și de stat că lucrătorii din industria chimică nu vor precupeți nici un efort pentru a contribui activ la marea operă de desăvîrșire a construcției socialismului în Republica Socialistă România.

Consfătuirea pe țară a lucrătorilor din industria chimică.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

I. Andone

Unele aspecte privind organizarea ştiinţifică a locurilor de muncă din industria chimică. Obiectele muncii, forţa de muncă, condiţiile de muncă

În lucrarea anterioară [7] s-au tratat factorii care caracterizează unul dintre elementele de bază ale procesului de producţie, şi anume: mijloacele de muncă — prin prisma legăturii acestor factori cu organizarea raţională a locurilor de muncă.

Acest articol va trata despre celelalte elemente ale procesului de producţie sub aspectul rolului lor în organizarea locurilor de muncă din industria chimică.

Obiectele muncii

În procesele de aparatură din industria chimică, obiectele muncii, reprezentate prin materiile prime şi semifabricatele specifice fiecărui proces, în cele mai multe cazuri nu sînt vizualizate direct de operatorul conducător de proces.

Evidenţa acestora şi dirijarea lor în instalaţii se realizează prin A.M.C.-urile şi elementele de comandă de la tablou.

Din acest motiv, problemele care se pun în mod obişnuit, în ceea ce priveşte obiectele muncii, şi anume:

— aprovizionarea ritmică a locului de muncă;
— organizarea activităţii de aprovizionare;
— aşezarea raţională a materiilor prime, semifabricatelor şi a pieselor la locul de muncă, capătă un caracter special.

Datorită faptului că asupra volumului semifabricatelor aflate într-un lanţ tehnologic operatorul chimist nu mai poate acţiona în nici un fel, aprovizionarea cu materii prime, semifabricate sau materiale, la procesele de aparatură din industria chimică, nu constituie o problemă a locului de muncă.

Existenţa obiectelor muncii la procesele de aparatură constituie o problemă a organizării unei fabrici întregi, uneori a întregii întreprinderi.

La procesele manual-mecanice şi manuale, aprovizionarea corespunzătoare a locului de muncă trebuie să aibă în vedere următoarele:

— Asigurarea iniţială a locului de muncă cu materii prime, materiale şi semifabricate nu trebuie să se facă cu întreg volumul necesar desfăşurării activităţii pentru tot schimbul (pentru a nu ocupa spaţiile de producţie şi a nu stînjeni lucrul operatorilor). Acest lucru este permis numai în cazul proceselor tehnologice la care durata fazei sau operaţiei care se realizează la un loc de muncă este mare (egală sau aproape egală cu durata schimbului).

Pentru situaţiile obişnuite din industria chimică, cînd durata operaţiilor manual-mecanice sau manuale este mică (de exemplu confecţii de anvelope, sudări PVC, presături bachelită şi aminoplast, înfiolări, finisări, debavurări etc.) şi producţia este de tipul serie mare, aprovizionarea locului de muncă trebuie să se facă pe bază de grafic, în corelaţie cu celelalte locuri de muncă aflate în flux.

— La fel de importantă ca aprovizionarea proporţională şi ritmică este şi operaţia degajării de produse sau de semifabricate a locurilor de muncă, atît pentru a se asigura o bună desfăşurare a activităţii operatorului, cît şi pentru a nu se crea goluri sau aglomerări la operaţiile următoare sau în magaziile de depozitare şi livrare.

Creşterea productivităţii muncii în operaţiile de aprovizionare sau de degajare a locurilor de muncă este posibilă prin ridicarea gradului de mecanizare al transporturilor interioare, folosindu-se în acest scop, în afara cărucioarelor frecvent utilizate, electrocarele, benzile transportoare orizontale şi înclinate (la locurile de muncă aflate în flux la diferenţe de nivel), conveierele şi chiar transportul cu vacuum.

Forţa de muncă

După unii autori (C.S.M.S. « Indicaţii generale privind organizarea locului de muncă »), problemele pe care le ridică organizarea forţei de muncă, în contextul organizării locului de muncă, ar trebui analizate după condiţiile de muncă (spaţiul şi ambianţa locului de muncă).

Problemele organizării forţei de muncă ar trebui analizate înaintea celor referitoare la condiţiile de muncă, şi, mai mult decît atît, o serie de elemente, tratate în materialul citat la grupa de probleme « condiţii de muncă », ca, de exemplu: factorii care măresc gradul de oboseală, ar trebui analizate la organizarea forţei de muncă, deoarece ţin intrinsec de caracteristicile forţei de muncă.

Organizarea forţei de muncă se referă, în general, la următoarele:

a) calificarea muncitorilor, care cuprinde:
— obţinerea calificării;
— creşterea calificării;
— specializarea;
— policalificarea;

b) metodele de muncă folosite pentru realizarea producţiei, privind:
— începerea şi încheierea lucrului;
— consumul de muncă pentru celelalte categorii de timp;

c) fiziologia şi psihologia muncii:

d) disciplina muncii, şi anume:
— disciplina tehnologică a muncii;
— disciplina regulamentar-organizatorică a muncii.

În cele ce urmează vor fi analizate cîteva dintre elementele care caracterizează forţa de muncă şi modul în care aceste elemente influenţează organizarea locului de muncă.

În industria chimică, obţinerea calificării de către muncitori îmbracă aspecte foarte diferite, condiţionate de subramura, procesul sau locul de muncă din industria chimică unde urmează a fi utilizaţi muncitorii respectivi.

În cadrul unei întreprinderi, orice muncitor poate obţine o calificare. Prin ce forme poate fi calificat, în cît timp şi la ce locuri de muncă poate fi folosit, acestea constituie o problemă mai complicată, care îşi găseşte răspuns ţinînd seama de următoarele:

— nivelul pregătirii generale a viitorului muncitor;
— starea sănătăţii şi robusteţea fizică a solicitantului;
— posibilităţile întreprinderii de a realiza calificarea prin formele adecvate fiecărui candidat etc.

Nivelul pregătirii generale a viitorului muncitor poate fi şcoala de 8 ani sau şcoala de cultură generală. Evident, pentru calificarea muncitorilor care ar urma să lucreze la procesele de aparatură sau manual-mecanice, a căror deservire necesită cunoştinţe multiple de fizică, chimie, matematică etc. (de exemplu: în meseriile şi specialităţile de operator chimist la compuşii anorganici ai sulfului şi îngrăşămintelor fosfatice, operator chimist la compuşii anorganici ai azotului şi îngrăşămintelor azotoase, operator chimist la chimizarea gazelor de rafinărie etc.), vor fi preferaţi candidaţii care au absolvit şcoala de cultură generală.

De asemenea, se vor prefera cadrele cu pregătire generală pentru calificarea în procesele de sinteză fină, cum ar fi meseria de « operator chimist la produsele farmaceutice și chimice pure ».

Candidații cu o pregătire inițială mai simplă (absolvenți ai școlilor de 8 ani) vor fi calificați în meseriile a căror complexitate este mai redusă, cum ar fi: pregătitor lemn, stuf, paie, operator chimist la alte produse anorganice, finisor-asamblator obiecte din materiale plastice etc.

Starea sănătății și robustețea fizică a solicitanților au, de asemenea, importanța lor în ceea ce privește calificarea muncitorilor.

Astfel, nu pot fi calificați pentru deservirea locurilor de muncă care prezintă pericolul de manifestare a unor noxe, cum ar fi insecticidele, antidăunătorii, clorul, amoniacul etc., candidați cu predispoziție la afecțiuni respiratorii, hepatice sau dermice, după cum nu se poate pune problema calificării unor candidați cu constituție fizică slabă la confecționarea anvelopelor — proces mecanico-manual unde executantul depune eforturi fizice ridicate.

Posibilitățile de calificare ale întreprinderii sînt destul de mari, avîndu-se în vedere, în primul rînd, experiența muncitorilor calificați existenți în industria chimică.

Utilizarea acestui potențial trebuie să se facă în folosul calificării noilor cadre, prin atașarea, pe o durată determinată (3—6 luni), a acestora pe lîngă muncitorii existenți, a căror competență profesională este recunoscută, realizîndu-se în acest fel calificarea la locul de muncă.

La început, muncitorii în calificare la locul de muncă nu vor primi sarcini de muncă; însă treptat — pe măsura însușirii cunoștințelor și deprinderilor necesare — vor primi sarcini de muncă astfel încît la terminarea perioadei de pregătire să fie capabili să realizeze programul de producție corespunzător categoriei de încadrare pe care o capătă.

Întreprinderile mai folosesc metoda calificării muncitorilor prin cursuri scurte, fără participare în producție. Deși aceste cursuri prevăd un număr de ore pentru practica la locurile de muncă unde urmează să lucreze cei care se califică, eficiența acestei forme de calificare este mai scăzută.

În afara formelor de calificare ce stau în posibilitatea directă a întreprinderii, învățămîntul de stat pregătește cadre prin școli cu durată de 2—3 ani, licee industriale etc., care dau absolvenților calificări cu profil mai larg, cu posibilități de adaptare într-un timp relativ scurt la specificul locului de muncă respectiv.

Indiferent de forma prin care se obține calificarea, muncitorilor proaspăt calificați nu li se pot încredința lucrări sau sarcini de muncă de nivelul celei mai ridicate categorii. Acest lucru este posibil numai pe măsura creșterii calificării — atribut care se obține în procesul de muncă și prin cursurile profesionale, în afara timpului de producție.

Policalificarea este o noțiune apărută de puțin timp, datorită, pe de o parte, complexității proceselor tehnologice noi, iar pe de altă parte, necesității utilizării integrale a timpului de lucru al muncitorilor.

În mod obișnuit, activitatea de bază din industria chimică se desfășoară cu asistența unui număr destul de mare de salariați pentru activitatea de întreținere. Cum este și normal, datorită faptului că muncitorii care se ocupă cu întreținerea nu realizează producție, existența lor are ca rezultat o scădere a productivității muncii.

Necesitatea prezenței acestei categorii de muncitori, sub optica asigurării bunei funcționări a instalațiilor și utilajelor, se justifică numai în parte, deoarece suficiente forțe de muncă se regăsesc la locurile de muncă asistate de muncitorii de întreținere pe timpul intervenției acestora din urmă, cînd muncitorii de bază rămîn inactivi.

Reducerea numărului de muncitori de întreținere este perfect posibilă, fără pericolul apariției dificultăților de ordin mecanic sau electric în funcționarea mașinilor și instalațiilor, cu condiția ca muncitorii de bază (operatorii chimiști) să știe și să realizeze întreținerea mecanică și electrică a mijloacelor de muncă pe care le deservesc la nivelul actualilor lăcătuși și electricieni.

De fapt, în toate formele de calificare, operatorilor chimiști li se dau și cunoștințele necesare despre mașina sau instalația la care vor lucra; faptul că aceste cunoștințe nu sînt folosite se explică prin tendința de exagerare a specializării în executarea lucrărilor, precum și prin rutina unor conducători de procese (maiștri și ingineri) care s-au obișnuit cu un anumit sistem de lucru.

Prin reactualizarea cunoștințelor muncitorilor operatori asupra elementelor de întreținere și înzestrarea lor cu sculele și dispozitivele necesare, transpunerea în fapt a cunoștințelor obținute prin policalificare nu poate întîmpina dificultăți.

În consecință, la ridicarea calificării muncitorilor chimiști trebuie să se țină seama de dezvoltarea cunoștințelor multiple pe care trebuie să le capete operatorul chimist, completînd programul de practică și cu ore de exersare a întreținerii mașinilor și instalațiilor.

Printre avantajele policalificării se citează:

— reducerea monotoniei muncii operatorului chimist prin mărirea varietății operațiilor;

— sporirea interesului muncitorului care lucrează la mașina sau la instalația respectivă pentru funcționarea acesteia în bune condiții, fără diminuarea răspunderii care îi revine în cazul proastei întrețineri a acesteia;

— utilizarea, în caz de necesitate (de exemplu cu prilejul reparațiilor medii și capitale, schimbării profilului de producție etc.) a operatorilor și la alte lucrări;

— creșterea productivității muncii în întreprindere prin mărirea gradului de ocupare a muncitorilor direct productivi.

Față de avantajele importante pe care le prezintă policalificarea, este și normal ca în întreprinderile chimice să i se acorde toată atenția.

Metode de muncă folosite în realizarea producției

Felul cum muncește omul, modul în care sînt valorificate posibilitățile sale fizice și intelectuale formează la un loc metoda de muncă.

Pentru organizarea științifică a locului de muncă este important să se știe care anume dintre multiplele metode care pot fi practicate în diverse întreprinderi de diferiți muncitori este cea mai rațională, cea mai bună, pentru a fi generalizată la locurile de muncă similare.

Definind metoda de muncă ca fiind caracterizarea modului cum muncitorul, pe baza calificării, experienței, deprinderilor și îndemînărilor sale execută sarcinile încredințate, s-ar putea trage concluzia că, întrucît componentele metodei, și anume: experiența, deprinderea și îndeminarea sînt elemente particulare (diferă de la om la om), metoda de muncă nu poate fi nici ea decît o formă particulară de muncă și, în consecință, găsirea celei mai bune metode de muncă nu are nici un rost, neputînd fi generalizată.

Realitatea a dovedit totuși că posibilitățile de instruire și adaptare a omului, sursele sale intelectuale de înmagazinare de noi cunoștințe sînt inepuizabile. Pe aceste elemente se bazează organizarea răspîndirii metodelor raționale de muncă la un număr mare de lucrători.

Punerea în evidență a metodelor raționale de muncă existente sau elaborarea unei metode de muncă raționale noi (chiar dacă în practică aceasta nu există în studiu, la nici un loc de muncă) se realizează prin analiza amănunțită a procesului de muncă.

În general, o metodă de muncă se consideră cu atît mai rațională cu cît forța productivă a muncii este mai mare și oboseala muncitorului este mai mică.

Analiza amănunțită a mînuirilor și mișcărilor muncitorului, a fazelor și operațiilor din procesul tehnologic deservit de muncitor, prin metodele de normare a muncii adecvate, și în etapa a II-a, analizarea critică a tuturor acestor elemente, permit să se elaboreze cea mai rațională metodă de muncă.

În cadrul analizei metodelor componente ale procesului de muncă se va avea în vedere eliminarea mișcărilor și mînuirilor inutile, alegerea celor mai comode poziții de lucru, găsirea celor mai scurte trasee de deplasare, precizarea meseriei și a celei mai adecvate calificări etc.

O dată determinată metoda cea mai rațională, generalizarea ei la locurile de muncă similare se realizează prin căile obișnuite: instruirea teoretică și practică a muncitorilor, crearea condițiilor materiale la locul de muncă.

Fiziologia și psihologia muncii

Este unanimă părerea specialiștilor în problemele organizării muncii, și anume că premisele tehnico-organizatorice create în producție nu vor da rezultatele scontate, dacă la proiectarea și introducerea lor nu se va ține seamă și de cerințele fiziologiei și psihologiei muncii, și anume: introducerea unor regimuri raționale de muncă și de odihnă, precum și creșterea continuă a interesului lucrătorului față de munca efectuată.

Fiziologia şi psihologia muncii trebuie să indice căile şi metodele creării unor asemenea condiţii pentru activitatea fizică şi intelectuală a omului în procesul de muncă, care să contribuie la menţinerea unei capacităţi constante de muncă pentru asigurarea unui nivel corespunzător al productivităţii muncii, cu menţinerea forţelor vitale normale ale lucrătorilor şi caracterului atrăgător al muncii pentru om.

Cel mai important factor antagonic păstrării unei capacităţi constante de muncă a omului este oboseala.

Referindu-se la acest factor, Karl Marx scria: „Oricît de variate ar fi muncile utile, adică activităţile productive, este un adevăr fiziologic că ele sînt funcţiuni ale organismului omenesc şi că fiecare dintre aceste funcţiuni, oricare i-ar fi conţinutul şi forma, este în esenţă cheltuire de creier, nervi, muşchi, organ senzorial etc"*.

Simptomele generale ale oboselii sînt:

— slăbirea atenţiei;

— înrăutăţirea funcţiunilor memoriei şi ale gîndirii;

— tulburarea centrilor motori (efectuarea de mişcări lente şi dezorganizate);

— slăbirea voinţei.

Forma cea mai acută a oboselii este surmenajul, stare foarte dăunătoare pentru organism, care necesită odihnă imediată.

Simptomele enumerate se manifestă diferenţiat, în raport cu caracterul muncii; astfel, primele două fenomene (simptome) se întîlnesc mai frecvent la procesele de muncă complexe, care solicită într-un grad mai ridicat capacitatea intelectuală a lucrătorului (de exemplu la tablourile de comandă, unde operatorul chimist trebuie să citească cu exactitate indicaţiile A.M.C.-urilor, să elaboreze într-un timp scurt măsura care trebuie luată şi să acţioneze în consecinţă).

Celelalte două simptome ale oboselii se observă mai frecvent la procesele de muncă manuale şi mecanico-manuale (exemple de asemenea procese din industria chimică au fost date pe parcursul materialului).

Indiferent de ce explicaţie s-ar da apariţiei oboselii (vezi: teoria extenuării, teoria intoxicării, teoria asfixierii, fiziologică etc.), în ceea ce priveşte faptul că odihna restabileşte capacitatea de muncă a omului părerile sînt unanime.

Pentru a evita o oboseală excesivă şi dăunătoare, pentru a reface forţele, precum şi pentru a crea ceea ce poate fi numit « dorinţa de a munci » este necesară odihna. În vederea prevenirii oboselii excesive sînt raţionale aşa-numitele micropauze.

S-a dovedit că micropauzele, acordate raţional în timpul programului, nu duc la scăderea productivităţii muncii, ci dimpotrivă.

Pentru stabilirea momentului de acordare a micropauzelor, metoda care s-a verificat, pînă în prezent, ca fiind bună este studiul variaţiei productivităţii muncii în cadrul schimbului.

Momentul pauzei va fi fixat la ora în care se sesizează tendinţa scăderii productivităţii. Prin cîteva experimentări făcute după stabilirea iniţială a pauzelor, precum şi a duratei acestora, se obţine graficul corespunzător desfăşurării optime a procesului de muncă cu acordarea de micropauze.

Acordarea de micropauze în scopul refacerii forţei de muncă se indică în special la procesele de muncă manuale şi manual-mecanice.

La procesele de supraveghere (preponderente în industria chimică) acordarea pauzelor în cadrul programului nu are nici un sens, întrucît activitatea de la aceste procese conţine suficient de multe micropauze pentru a nu mai fi necesare altele în plus.

Pentru activitatea desfăşurată în cadrul proceselor de supraveghere, un rol deosebit îl are odihna de după timpul de muncă — cu principala sa formă de odihnă, *somnul*. Cercetările specialiştilor au dovedit că lipsa somnului nu poate fi compensată prin nici un fel de odihnă de altă natură.

Monotonia şi plictiseala constituie alţi factori care duc la scăderea capacităţii de muncă.

Senzaţia de monotonie are comun cu senzaţia de oboseală faptul că — de obicei — influenţează negativ procesul de muncă şi reprezintă o senzaţie neplăcută. Deosebirea esenţială dintre aceste două senzaţii (oboseală şi monotonie) constă în faptul că oboseala este provocată de dificultatea efectuării muncii intelectuale sau fizice, în timp ce monotonia poate apărea şi în cazul unei munci uşoare, neobositoare.

Lupta contra monotoniei trebuie dusă, în primul rînd, prin dezvoltarea interesului muncitorului pentru rezultatele muncii sale, adaptîndu-se mijloacele de remunerare; în al prin doilea rînd, pe cît este posibil, prin schimbarea periodică a felului muncii etc.

Aşa cum s-a arătat în schema generală a problemelor care se referă la organizarea forţei de muncă, în acest ansamblu un anumit rol îl joacă şi disciplina muncii, cu cele două aspecte ale sale:

— disciplina tehnologică;

— disciplina regulamentar-organizatorică.

Disciplina tehnologică se referă la respectarea strictă a prescripţiilor prevăzute în instrucţiunile de lucru pentru fiecare loc de muncă, în vederea desfăşurării întocmai a producţiei.

Abaterea de la aceste prescripţii aduce prejudicii fie cantităţii producţiei, fie calităţii acesteia, iar uneori, amîndorura. Se înţelege că, din această cauză, nu poate fi admisă lipsa de disciplină.

S-a constatat că cele mai multe abateri de la prescripţiile tehnologice s-au datorat insuficientei calificări a lucrătorilor (necunoaşterea de către aceştia a procesului de producţie).

Lupta contra indisciplinei în ceea ce priveşte respectarea tehnologiei trebuie dusă de maiştri şi ingineri, în primul rînd, prin controlarea sistematică a îndeplinirii sarcinilor de muncă de către lucrători şi îndrumarea corespunzătoare a acestora pentru a-şi ridica calificarea şi a nu mai avea pe viitor abateri. Tragerea la răspundere pentru abaterile tehnologice săvîrşite de lucrătorii care au calificarea necesară respectării procesului tehnologic trebuie folosită de asemenea ca metodă pentru prevenirea repetărilor.

Disciplina regulamentar-organizatorică se referă la respectarea de către salariat a prevederilor regulamentului de ordine interioară al întreprinderii.

Începerea şi încetarea lucrului la ora fixată, nepărăsirea locului de muncă în timpul programului, respectarea duratei pauzelor, o atitudine cuviincioasă faţă de ceilalţi membri ai colectivului etc. sînt numai cîteva dintre prevederile regulamentelor de ordine interioară ale întreprinderilor din industria chimică.

Disciplina socialistă a muncii presupune consimţirea respectării tuturor normelor statornicite în întreprinderile noastre, despre acest lucru putîndu-se vorbi ca despre o realitate vie.

Abaterile care se mai întîlnesc, în special la cadrele tinere, în curs de adaptare la disciplina industrială din întreprinderi, pot fi lichidate prin forţa educativă pe care o reprezintă întregul colectiv de salariaţi.

Condiţiile de muncă

După unii autori (C.S.M.S. « Indicaţii generale privind organizarea locului de muncă »), condiţiile de muncă pot fi grupate în două mari categorii:

a) condiţii generale ale mediului ambiant, care cuprind:

— microclimat în limite normale;

— puritatea aerului (lipsă de gaze, praf etc.);

— reducerea acţiunii zgomotelor şi vibraţiilor;

— iluminarea raţională;

— culori adecvate;

b) condiţii tehnico-organizatorice ale locului de muncă, şi anume:

— uşurinţa deservirii locului de muncă;

— căile de transport;

— tehnica securităţii muncii;

— mijloacele de semnalizare pentru a chema maistrul;

— existenţa la locul de muncă a documentaţiei;

— curăţenia.

După alţi autori (Paul A l b a u « L'étude de travail », nr. 175, 1966) condiţiile de muncă ar trebui să se refere numai la problemele aşa-zisului « ciclu de confort », ca: poziţia de lucru, forma şi dimensiunea scaunelor şi birourilor. Studiul ambianţei muncii, aşa cum afirmă autorul citat, nu face parte numai din condiţiile de muncă, ea avînd un caracter material, şi unul social.

Considerăm că gruparea condiţiilor de muncă în cele două categorii prevăzute în materialul C.S.M.S. este justă.

Elementele pe care le cuprinde fiecare dintre cele două mari grupe de probleme trebuie analizate prin prisma reglementărilor din ţara noastră.

Ţinînd seama de reglementările existente în problemele de protecţia muncii din ţara noastră, după părerea autorului, fără a avea pretenţia extinderii următoarei clasificări şi la

* K a r l M a r x, Capitalul, I, Bucureşti, E. S. L. P., 1957, p. 108—109.

alte ramuri decît industria chimică, elementele condiţiilor de muncă pot fi grupate astfel:

a. Condiţii generale ale mediului ambiant:

— respectarea normelor de tehnica securităţii muncii;

— culori adecvate.

b. Condiţii tehnico-organizatorice ale locului de muncă:

— mijloace de semnalizare şi comunicare cu organele de îndrumare tehnico-organizatorice;

— curăţenia locului de muncă.

În cele ce urmează vor fi tratate numai cîteva dintre elementele menţionate, care prezintă o mai mare importanţă pentru industria chimică.

Respectarea normelor de tehnica securităţii muncii

Asigurarea unor condiţii normale la toate locurile de muncă din întreprindere este deosebit de importantă, avîndu-se în vedere necesitatea folosirii la un nivel ridicat a capacităţii de muncă a lucrătorilor, creşterea perioadei active de producţie a salariaţilor, prevenirea îmbolnăvirilor profesionale şi a accidentelor de muncă etc.

În ţara noastră, desfăşurarea activităţii de muncă trebuie să aibă loc cu respectarea obligatorie a unor norme de protecţie.

Aceste norme au caracter republican şi sînt stabilite, conform legii, de Comitetul de Stat pentru Protecţia Muncii (C.S.P.M.) şi de Ministerul Sănătăţii şi Prevederilor Sociale (M.S.P.S.).

Astfel, în anul 1966, organele menţionate au elaborat, cu ordinul nr. 182 (C.S.P.M.) şi nr. 702 (M.S.P.S.), normele republicane de protecţia muncii în vigoare în prezent.

Normele respective sînt precizate pe un număr de 17 grupe mari de factori, dintre care cele mai des întîlnite în industria chimică sînt:

— microclimatul, ventilaţia şi încălzirea (cap. X din norme);

— gazele, vaporii şi pulberile (cap. XII din norme);

— iluminatul (cap. XVI din norme);

— zgomotul şi vibraţiile (cap. XVII din norme) etc.

Respectarea întocmai a normelor respective creează condiţii optime desfăşurării în bune condiţii a activităţii la locurile de muncă, fapt pentru care nu mai este necesară o argumentare suplimentară.

Sub aspectul temei pe care o tratează acest material, întreprinderile trebuie să se preocupe în permanenţă de asigurarea condiţiilor de muncă conform normelor, făcînd determinări periodice privind nivelul factorilor respectivi şi conformîndu-se dispoziţiilor legale, pentru lichidarea situaţiilor care nu se încadrează în normele admise.

Mijloace de semnalizare şi comunicare cu organele de îndrumare tehnico-organizatorică

După cum este şi firesc, în procesul de producţie, între executant şi ceilalţi salariaţi însărcinaţi cu îndrumarea, supravegherea, controlarea şi recepţionarea producţiei, se stabilesc relaţii de muncă determinate de necesitatea lămuririi şi rezolvării tuturor aspectelor indicate de desfăşurarea normală a procesului de producţie.

Executantul nu este cel mai calificat cadru de realizare a producţiei, şi din acest motiv uneori are nevoie de îndrumări de la maistrul sau de la inginerul de schimb.

Executantul nu are întotdeauna posibilitatea determinării exacte şi continue a calităţii producţiei, fapt pentru care este necesar ca organele de control al calităţii să-l sprijine cu determinări în afara periodicităţii stabilite etc.

Deoarece nu toate procesele de producţie permit deplasarea executantului la cadrele sau la organele necesare de îndrumare sau de control, apare necesitatea stabilirii unor mijloace de semnalizare şi comunicare.

Soluţiile pentru rezolvarea acestei probleme sînt foarte variate, adaptîndu-se pentru fiecare caz cea mai adecvată.

Astfel, la secţiile mari se poate crea un punct dispecer, aflat în comunicaţie prin semnalizare electrică codificată, telefonică sau radio, cu locurile de muncă cele mai importante, precum şi cu resoartele de rezolvare operativă a problemelor care apar în desfăşurarea procesului de producţie. La semnalizările operatorilor, dispecerul poate informa urgent resortul competent, care să se deplaseze la locul de muncă ce-i solicită asistenţa sau îndrumarea.

În alte situaţii, locurile de muncă vor fi puse în legătură permanentă direct cu resoartele cu care în mod obişnuit are relaţiile cele mai frecvente etc.

Indiferent de soluţia găsită, aceasta trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

— să economisească timpul executanţilor, astfel încît aceştia să-şi poată concentra toate eforturile asupra realizării producţiei;

— să asigure intervenţia operativă a factorilor competenţi.

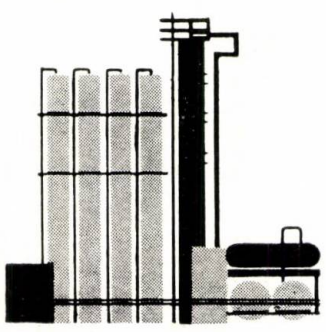
★

În concluzie, organizarea ştiinţifică a locurilor de muncă în industria chimică este o metodă de analiză multilaterală şi complexă, care dă posibilitatea întreprinderilor de a mobiliza, în gradul cel mai înalt, toate posibilităţile existente la locurile de muncă, în vederea creşterii producţiei şi a productivităţii muncii.

Avîndu-se în vedere importantele obiective pe care le vizează aplicarea acestei metode, se consideră că principiile care stau la baza ei, dacă sînt studiate cu toată atenţia de fiecare întreprindere, pot lărgi sfera transpunerii sale în practică.

Bibliografie

1. P e t r o c e n k a, P. În: Soţialisticeskii trud, nr. 7, 1965, p. 9—16, publicat în « Probleme de organizare a muncii şi de salarizare », nr. 5, 1966.
2. L e v i t o r, N. D. Psihologhiia Truda, Moskva, Ucepedghiz, 1963, p. 116—133, publicat în « Probleme de organizare a muncii şi de salarizare », nr. 5, 1966.
3. P r u d e n s k i, G. În: Soţialisticeskii trud, nr. 6, 1965, p. 52—60, publicat în « Probleme de organizare a muncii şi de salarizare », nr. 4, 1966.
4. A l b a u, P. În: L'étude du travail, nr. 175, iul.-aug. 1966, p. 15—20, publicat în « Organizarea ştiinţifică în industrie », Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere.
5. C.S.M.S. Indicaţii generale privind organizarea locului de muncă, 1966.
6. M.S.P.S. şi C.S.P.M. Norme republicane pentru protecţia muncii, 1966.
7. A n d o n e, I. În: Rev. Chim., **18**, nr. 6, 1967, p. 320.



F. Brodman, V. Paul, B. Iacob, L. Teodorescu, R. Pascalide şi C. Stuleanu

Pigmenţi organici pentru materiale plastice

Procedee de finisare uzuale

Problemele care apar la colorarea diverselor materiale sînt numeroase şi complexe, datorită faptului că în procesul de colorare intervin mulţi factori — printre care mai importanţi ar fi compoziţia mediului de colorat, modul de prelucrare, calitatea pigmentului utilizat — care se influenţează reciproc şi determină în totalitatea lor reuşita unei vopsiri.

În cele ce urmează vor fi tratate unele procedee de finisare a pigmenţilor organici, care le conferă forma fizică necesară asigurării unei bune colorări, fiind cunoscut faptul că, pe lîngă natura chimică, forma fizică a unui pigment este de mare importanţă pentru proprietăţile sale coloristice.

Astfel, dimensiunea şi forma particulei influenţează o serie de factori importanţi, ca: proprietăţile optice specifice ale pigmenţilor [4], intensitatea culorii, proprietăţile mecanice ale polimerilor, textura etc.

La fel, particule de aceeaşi mărime, însă cu o formă cristalină deosebită (ace, plăci etc.), pot prezenta proprietăţi diferite [1].

Din cele redate rezultă că pentru a conferi pigmenţilor o formă fizică corespunzătoare încorporării lor în materialul de colorat, este necesar să li se aplice, după sinteza propriu-zisă, un proces de finisare potrivit utilizării ce urmează a li se da.

În cadrul procesului de finisare, pigmenţii organici, care în majoritatea lor se obţin din sinteză ca paste apoase, pot fi transformaţi, în vederea utilizării lor, în:

a) pigmenţi sub formă de pulberi;

b) pigmenţi înglobaţi într-un mediu hidrofob corespunzător (prin procedeul flushing).

Acest mod de prezentare a pigmenţilor este în funcţie de felul în care s-a făcut finisarea; în ambele cazuri se porneşte de la pasta apoasă de pigment (aşa cum s-a obţinut la izolarea lui din masa de reacţie, după filtrare şi spălare) care fie că se usucă şi se macină, fie că se prelucrează direct prin procedeul flushing.

Sinteza pigmenţilor însăşi poate fi realizată în astfel de condiţii încît aceştia să se obţină în final într-o formă care să corespundă diverselor domenii de aplicare. De exemplu, în cazul celor două forme amintite, se poate acţiona în cadrul sintezei la faza de precipitare a pigmentului. De obicei, în cazul pigmenţilor utilizaţi ca pulberi uscate, precipitarea trebuie condusă astfel încît să nu se ajungă la particule prea fine, deoarece, după uscare, produsele finale vor avea o textură dură. Atunci cînd pigmenţii sînt finisaţi prin procedeul flushing, se urmăreşte ca precipitarea să ducă la particule cît mai fine, deoarece cu cît particulele vor fi mai fine cu atît mai mult vor fi îmbunătăţite concentraţia, puterea tinctorială, transparenţa şi alte proprietăţi ale pigmentului [2, 3].

a. Pigmenţi sub formă de pulberi

Pastele de pigmenţi, aşa cum se obţin în final din sinteză, conţin de obicei între 10 şi 30% pigment 100%, acest procent fiind dependent de dimensiunile particulelor, de natura agregatelor formate şi de gradul de hidratare [2]. În turta apoasă pigmentul se găseşte în stare dispersată, fiind format din particule cu o varietate mare de dimensiuni. Din această stare, pigmentul poate fi prelucrat în două moduri:

1) eliminarea apei prin uscare în aparate uzuale, urmată de măcinare uscată;

2) eliminarea apei prin uscare în dispozitive speciale, de exemplu în atomizor, în acest caz, în general, fără o măcinare ulterioară.

Din practică se ştie că o pastă cu cît are un conţinut mai coborît în pigment, respectiv un grad de hidratare mai ridicat, cu atît este mai dură textura pigmentului obţinut prin uscare obişnuită [2]. Proba care prezintă textură dură este caracterizată printr-un volum total al bucăţilor de pigment uscate mult mai mic decît acela al pastei originale, prezintă o contractare în toate direcţiile, iar între bucăţile uscate apar crăpături largi, neregulate. La proba de pigment cu o textură moale, volumul total aparent al părţii uscate este cu puţin mai mic decît cel al pastei originale, iar fisurile sînt foarte puţine şi nu sînt profunde.

Se presupune că la uscare fenomenul se petrece ca şi cum particulele de pigment ar fi înconjurate pe de o parte de un înveliş de molecule de apă strîns legate de suprafaţa solidă prin forţe electrostatice, iar pe de altă parte de un exces de apă necombinată cu pigmentul, «apă liberă», şi care nu ar acţiona în nici un fel asupra particulelor solide. În prima fază a uscării are loc evaporarea apei necombinate, pasta nefiind practic influenţată, iar micşorarea de volum nefiind apreciabilă. În faza următoare a uscării are loc evaporarea apei «legate». Ca o consecinţă, apar crăpături şi forţe electrostatice reziduale, fiecare particulă solidă căutînd să-şi recupereze apa pierdută pe socoteala particulei solide vecine, tinzînd în acest fel să neutralizeze forţele reziduale; distanţa dintre particulele vecine se micşorează, astfel încît, în final, după evaporarea completă, funcţie de gradul de hidratare, se obţin particule cu stare de agregare diferită, mai mult sau mai puţin dure.

Din practică se cunoaşte că proprietăţile optime ale pigmentului sînt determinate de procesul de sinteză şi că tratamente ulterioare pot să le îmbunătăţească uneori doar într-o mică măsură. Astfel, în sensul evitării unei texturi dure, se recomandă ca pigmentul să nu se precipite la o fineţe prea mare şi, dacă se poate, la o temperatură mai ridicată, aceasta micşorînd hidratarea şi mărind dimensiunile particulei. De asemenea se poate îmbunătăţi textura şi prin:

— uscarea la temperatură joasă, de exemplu la 40—60°C; este cunoscut totodată şi faptul că uscarea la o temperatură peste aceste limite are ca urmare pierderea strălucirii sau modificarea nuanţei pigmentului;

— mărirea suprafeţei expuse uscării;

— adaosul de agenţi activi de suprafaţă.

În orice caz, alegerea aparatului de uscare este determinată de forma, starea, proprietăţile şi cantitatea produsului de uscat.

Cu privire la instalaţiile de uscare care sînt utilizate în practică — uscătoare fără vid, cu circulaţie de aer şi uscătoare de vid — s-a văzut că pentru producţii mici de pigmenţi cele mai bune rezultate se obţin cu uscătoarele cu vid, acestea prezentînd următoarele avantaje: ocupă loc puţin, temperatura de uscare este joasă şi au randament mare. Uscătoarele cu vid pot fi cu camere cu poliţe, cu tamburi cu funcţionare continuă şi cu agitare mecanică, primele tipuri fiind mult utilizate [5, 6, 7, 8].

Uscătoarele introduse în industria de coloranţi pentru producţii mari sau continue sînt atomizoarele şi uscătoarele de tip Aeroform; la acestea din urmă turtele de la filtrare sînt supuse unei preuscări şi unei divizări pe valţuri încălzite, de unde bucăţile de pastă preformate sînt trecute pe benzile de uscare.

După uscare, pigmenţii trebuie măcinaţi la o asemenea fineţe încît să se poată dispersa cît mai omogen în faza continuă organică (lichid sau material plastic); de asemenea, la interfaţa pigment — mediu de colorat nu trebuie să existe impurităţi, aer, apă, pentru a se asigura umectarea perfectă a particulelor.

Dispersarea pulberii de pigment, mai mult sau mai puţin dificilă, este determinată şi de mărimea particulelor, forţa de coeziune dintre ele şi proporţia în care are loc agregarea lor.

În literatura de specialitate sînt citate diferite mijloace pentru măcinarea pigmenţilor la caracteristicile cerute de domeniul de aplicare sau impuse de natura pigmentului (textură, sensibilitate termică, diametrul particulei iniţiale şi finale). Astfel, pentru măcinarea pigmenţilor utilizabili în industria materialelor plastice, a lacurilor, a vopselelor şi a cernelurilor sînt folosite în special morile de mare intensitate, urmate de tipuri de mori cu trei valţuri şi de morile cu bile [1]. În funcţie de textură şi de umiditatea pigmenţilor [5, 6, 7, 8], s-a ajuns la o diferenţiere în ceea ce priveşte utilizarea morilor. Astfel, pigmenţii cu textură tare, cu particule mai mari sau pigmenţii pe suport sînt măcinaţi pe mori cu două — trei valţuri şi, uneori, în mori cu bile; pigmenţii cu textură mijlocie pînă la moale sînt cel mai bine măcinaţi în mori cu mare intensitate de măcinare (mori cu turaţie mare), dezintegratoare, dismembratoare şi mori cu jet. Dezintegratoarele şi dismembratoarele (mori cu discuri) sînt aparate de măcinat în care mărunţirea se face mai mult prin lovire decît prin frecare. Măcinarea se efectuează între două discuri paralele prevăzute cu dinţi. Dintre tipurile existente, foarte utilizate sînt morile Contraplex şi Kolloplex. La moara de tip Contraplex, la care cele două discuri se rotesc în sens contrar, fineţea minimă de măcinare este în medie de 5 μ, la Kolloplex unul dintre discuri este fix, celălalt mobil, iar fineţea minimă a măcinării este în medie de 20 μ.

Morile cu jet prezintă două avantaje principale, şi anume: lipsa corpurilor sau a suprafeţelor de măcinare (ceea ce evită impurificarea pigmentului) şi eliminarea încălzirii prin destinderea jetului de fluid (aer, vapori de apă etc.) de la 7—35 atm la presiunea atmosferică. Categoriei morilor cu jet îi aparţine micronizatorul, recomandat pentru obţinerea de particule cu o mărime medie de 1 μ sau mai puţin, spre deosebire de celelalte aparate de măcinare care dau mărimi medii de 5—10 μ [1, 6, 7].

Pigmenţii moi, unsuroşi, sînt măcinaţi de preferinţă în mori cu bile, acţiunea de măcinare foarte puternică fiind produsă prin frecare şi apăsare prin rostogolire şi lovire prin cădere. Adeseori morile cu bile sînt utilizate şi pentru omogenizări.

Sînt cazuri cînd pigmenţilor li se poate conferi o fineţe mai mare decît cea obţinută din sinteză printr-o măcinare a pastei umede de pigment practicată de obicei în mori cu bile, obţinîndu-se uneori aproximativ aceleaşi rezultate ca în morile coloidale, care au inconvenientul de a fi uneori neeconomice sau au o curbă granulometrică necorespunzătoare (procent mare de particule fine, dar şi un procent mic de particule grosiere) [8].

În scopul obţinerii de pulberi uscate, pentru producţii mari de pigmenţi, se utilizează atomizoarele, care sînt aparate de uscare prin pulverizare. Condiţiile de lucru (temperatura, presiunea jetului de fluid, viteza de curgere etc.) trebuie practic determinate pentru fiecare pigment în parte. Atomizoarele dau pulberi fine, uniforme, în ceea ce priveşte textura şi uscarea, evitîndu-se de obicei o măcinare ulterioară.

Operaţia prezintă trei faze: 1) pulverizarea, 2) amestecarea cu mediul de uscare, 3) uscarea picăturilor de lichid. Pulverizarea se poate realiza cu ajutorul fie al duzelor de înaltă presiune, fie al discurilor cu mare viteză de rotaţie (3 000—5 000 rot/min), realizîndu-se dispersii în picături de la 2 la maximum 200 μ. Datorită suprafeţei totale de uscare mari şi a diametrelor mici ale picăturilor obţinute la pulverizare, timpul de uscare este de ordinul fracţiunilor de secundă, iar durata totală a trecerii particulelor prin atomizor nu depăşeşte în medie 30 s.

Pulverizarea cu ajutorul discurilor dă particule cu cea mai uniformă mărime şi are şi avantajul de a lucra satisfăcător chiar cînd debitul lichidului nu este constant [6].

Pigmenţii prelucraţi în formă de pulbere fină trebuie să fie capabili să formeze sisteme perfect dispersate în medii organice, adică materiale plastice şi lichide organice.

În acest sens trebuie luate în consideraţie o serie de aspecte pe care le prezintă cele două faze puse în contact, şi anume: mediul organic în care se face

dispersarea și particulele solide de pigment care se dispersează.

În cazul masei pulverulente de pigment, volumul aparent nu este ocupat în întregime de particulele de pigment, între ele existînd spații goale ocupate de aer, astfel încît teoretic există o distribuire la întîmplare a particulelor de pigment în aer [1]. În multe cazuri, volumul ocupat de aer poate atinge aproximativ 80—85% din volumul aparent.

Cînd are loc operația de dispersare, particulele solide sînt umectate de mediul organic respectiv, aerul fiind expulzat, spațiile goale dintre particulele mai mari sînt ocupate parțial de particule mai mici, volumul aparent se micșorează, mobilitatea particulelor crește datorită acțiunii de ungere a suprafețelor solide de către mediul organic.

În masa dispersată, o parte din mediul organic este adsorbit pe suprafața pigmentului, o parte ocupă spațiile goale dintre particulele de pigment, iar altă parte formează un exces, nesuferind nici o influență din partea particulelor solide.

În cazul mediului adsorbit pe suprafața particulelor solide sînt luate în considerație: mărimea moleculelor mediului de dispersie, orientarea acestora, numărul de straturi adsorbite și mărimea suprafeței particulelor de pigment.

Varietatea mediilor de dispersie și a pigmenților reclamă teste calitative pentru determinarea compatibilității mediului de dispersie cu pigmentul, deoarece sînt cazuri cînd la o malaxare, de exemplu, pot apărea separări de faze, gelifieri sau stări tixotropice, fenomene pe care testul le pune în evidență și trebuie cunoscute înaintea oricărui proces de colorare.

În ceea ce privește determinarea cantității de mediu de dispersie, aceasta trebuie să se realizeze experimental pentru fiecare sistem pigment—mediu, ținîndu-se seama că se poate măsura volumul critic al pigmentului, adică cantitatea de dispersant necesară formării stratului adsorbit de suprafețele solide și umplerii spațiilor goale dintre particulele de pigment.

Uneori se face o clasificare a mediilor de dispersie în funcție de proprietățile suprafeței particulelor de pigment, și anume:

1. Suprafețele hidrofobe nu sînt udate de apă și nici de mediile organice cu polaritate mare; sînt udate însă de uleiuri, rășini și polimeri cu polaritate mică.

2. Suprafețele hidrofile sînt udate de apă și de mediile cu polaritate mare.

Această apreciere este însă cu totul generală, avîndu-se în vedere existența unor medii de dispersie care udă atît pigmenții hidrofili, cît și pe cei hidrofobi.

Raportul dintre mediul de dispersie și suprafața particulelor de pigment a fost explicat și prin relații matematice, folosindu-se ecuația lui Dupré, modificată pentru un sistem solid—lichid—aer [1, 8, 9, 10, 11]:

$$W_A = \gamma_{SA} + \gamma_{LA} - \gamma_{SL} \qquad (1)$$

în care:

W_A reprezintă lucrul mecanic necesar separării a 1 cm² de interfață;

γ_{SA} — tensiunea superficială solid—aer;

γ_{LA} — tensiunea superficială lichid—aer;

γ_{SL} — tensiunea interfacială solid—lichid.

Din ecuația lui Young privind umectarea solidelor de lichide:

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cos \theta \qquad (2)$$

se obține relația:

$$\gamma_{SA} - \gamma_{SL} = \gamma_{LA} \cos \theta$$

care se înlocuiește în ecuația (1):

$$W_A = \gamma_{LA} + \gamma_{LA} \cos \theta = \gamma_{LA} (1 + \cos \theta) \qquad (3)$$

unde:

θ este unghiul de contact lichid—solid;

W_A — o măsură a afinității lichidului față de solid;

γ_{SL} — forța remanentă după contactul solidului cu lichidul și care se opune acțiunii de umectare.

LA și θ se pot măsura experimental.

Semnificația acestor factori apare în următoarele situații:

1. Lichidul udă și se întinde complet pe suprafața solidă:

$$W_A = 2 \gamma_{LA},$$

unde W_A are o valoare mare, γ_{SL} — o valoare mică.

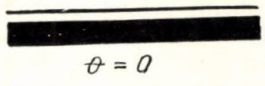


Fig. 2

2. Lichidul nu udă deloc suprafața solidă ($W_A = 0$).

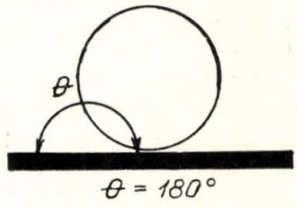


Fig. 3

3. Lichidul udă parțial solidul (W_A și γ_{SL} au valori mijlocii).

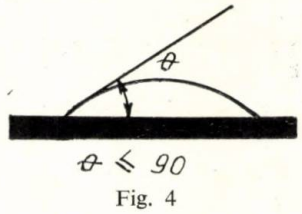


Fig. 4

4. Lichidul se întinde relativ puțin pe suprafața solidului (W_A are o valoare mică, γ_{SL} — o valoare mare).

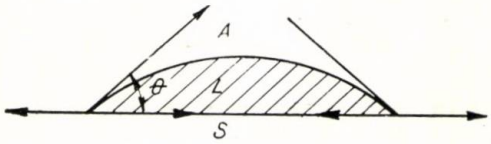


Fig. 1

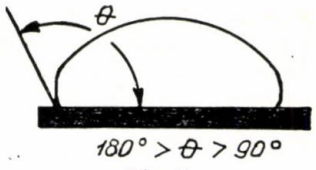


Fig. 5

Trebuie remarcat că practic nu se pot aprecia atîtea diferenţieri în ceea ce priveşte compatibilitatea unui pigment cu un mediu de dispersie, iar determinarea unghiului de contact θ este destul de dificilă.

Ceea ce se observă este faptul că valoarea γ_{SL} trebuie să fie micşorată cît mai mult posibil pentru a avea o udare bună.

Din punct de vedere practic, aceasta se poate realiza printr-un adaos de agenţi superficial-activi, care sînt absorbiţi la interfaţa solid-lichid, modificînd tensiunea interfacială în sensul dorit. În afară de aceasta, pot apărea şi alte efecte secundare, ca, de exemplu, emulsionarea, spumarea etc., care limitează utilizarea agenţilor superficial-activi de la caz la caz. Astfel, pentru alegerea tipului şi a excesului de agent tensioactiv sînt necesare măsurători experimentale, care au şi scopul de a verifica compatibilitatea agentului cu ambele medii.

Determinarea gradului de afinitate a pigmentului pentru mediul de dispersie se poate realiza şi prin metode colorimetrice de înaltă precizie; căldura degajată la imersarea pigmentului într-un lichid poate fi şi ea o măsură pentru gradul de adeziune pigment-lichid.

Pigmenţii studiaţi în laborator şi în pilot au fost în general prelucraţi comparativ fie prin uscare urmată de măcinare, fie prin uscare prin pulverizare în atomizor sau numai prin măcinare umedă. Se vor reda în continuare cîteva concluzii privind încercările făcute la scară de laborator şi pilot.

Uscarea s-a făcut în general în intervalul de temperatură cuprins între 50 şi 60°C, care, în urma verificării comportării fiecărui pigment în parte, la diferite temperaturi de uscare, s-a dovedit a fi cel mai favorabil.

Pentru măcinarea uscată s-au utilizat mori de mare turaţie, de tip Kolloplex, Contraplex, precum şi mori din V2A cu bile de oţel. Pentru măcinare umedă s-au utilizat mori cu bile.

Pentru vopsirea PVC, rezultate satisfăcătoare s-au obţinut cu produse uscate la 50—60°C şi apoi măcinate în Contraplex, ca, de exemplu, Pigment Rubiniu BK, Pigment Roşu G (0-dianisidină→ 1-*p*-tolil-3-metil-5-pirazolonă), Pigment Galben G (*m*-nitro-*p*-toluidină → acetilacetanilidă) sau Pigment Galben D (acid *p*-nitroanilin-*o*-sulfonic → acetilacet-*o*-toluidină), pigmenţi cu o textură medie, sau Pigmentul Roşu HGL (anilin-2,5-disulfonic → azonaftol AN) cu o textură moale şi uşor de măcinat. Dimensiunile particulelor, după măcinare, au fost între 1 şi 10 μ. Aceste produse s-au dispersat uşor în materialul plastic şi nu au prezentat fenomene de exudare.

În multe cazuri, măcinarea uscată în moara cu bile nu a dat rezultate satisfăcătoare. De exemplu, în cazul Pigmentului Bordo BL se modifică nuanţa care după aproximativ patru ore de măcinare trece spre violet murdar.

În cazul formei β a ftalocianinei de cupru măcinarea uscată în prezenţă de NaCl cu adaos de xilen în cantităţi şi condiţii determinate a dus la particule cu dimensiunea — în majoritate — de 1 μ, restul de 2 μ şi sub 1 μ, nuanţa pigmentului nesuferind modificări.

Măcinarea umedă a dat în general rezultate bune în ceea ce priveşte fineţea particulelor şi practic s-a constatat că efectul măcinării se mai poate îmbunătăţi şi prin adaosuri de dispersanţi. Astfel, prin finisarea ftalocianinei de cupru brute sub formă de pastă, prin măcinare umedă într-o moară cu bile, se obţine o pastă de pigment fin dispersat, avînd o putere tinctorială mărită şi o textură moale. S-a lucrat cu pastă de pigment, o cantitate de apă pentru a forma o suspensie de aproximativ 20—25% pigment 100% şi emulfor (acid oleic condensat cu oxid de etilenă) în cantitate de 5% faţă de pigment. S-au variat următorii factori: cantitatea de emulfor (de la 2,5 la 10% faţă de ftalocianina de cupru) şi durata măcinării (de la 2 la 20 ore).

S-a observat că fluiditatea pastei obţinute creşte cu cantitatea de emulfor, iar variaţia timpului de măcinare de la 5 la 20 ore nu are o influenţă sensibilă.

Analiza granulometrică a pastei a arătat că după măcinare umedă cu emulfor se obţin particule mai mici de 1 μ în proporţie de 40—50%, restul fiind particule de 1—2 μ. Pasta se poate usca în atomizor, pentru a nu se modifica defavorabil dimensiunile particulelor, sau se utilizează ca atare la operaţia de flushing.

Unii pigmenţi pentru materiale plastice au fost uscaţi în atomizor cu scopul de a se verifica dacă pulberea de pigment obţinută păstrează dimensiunile particulelor, aşa cum au rezultat din sinteză, şi dacă sub această formă este corespunzătoare colorării materialelor plastice, în special a polietilenei, pentru a cărei vopsire este nevoie de pulbere fină. De exemplu, în cazul Pigmentului Rubiniu BK (sarea de calciu a monoazoicului acid *p*-toluidin-*m*-sulfonic-acid beta-oxinaftoic) s-a realizat uscarea în atomizor a unei suspensii apoase de aproximativ 15% pigment.

La intrarea în camera de pulverizare temperaturile de lucru au fost de 100—140°C. Pulberea obţinută a fost utilizată cu rezultate foarte bune la vopsirea materialelor plastice, de exemplu PVC şi polietilenă, dispersarea în substrat fiind omogenă.

b. Pigmenţi sub formă de paste uleioase. Procedeul Flushing

Flushing-ul este procedeul prin care particulele de pigment conţinute în pastele apoase, aşa cum se obţin din sinteză, după filtrare şi spălare, sînt trecute direct într-o fază uleioasă convenabilă, apa eliminîndu-se din sistem [3, 8].

Astfel, în anumite condiţii, pigmentul este preferenţial umectat de faza uleioasă şi apa este dislocuită; are deci loc o schimbare de faze, apa din turta de pigment este împinsă la suprafaţa particulelor pigmentului de către lichidul uleios şi este complet

separată, iar pigmentul trece în faza uleioasă. În acest mod, cele trei etape — uscarea, măcinarea și dispersarea — se înlocuiesc cu una singură, pigmentul păstrîndu-și în același timp mărimea inițială a particulelor, așa cum au fost obținute din sinteză.

În unele cazuri, pentru a facilita procesul, se adaugă substanțe superficial-active.

Dată fiind tendința de aglomerare la uscare a particulelor de pigment, măcinarea eficace nu este o problemă simplă. Pentru acest motiv procedeul flushing prezintă multe avantaje atunci cînd este aplicat, cu atît mai mult cu cît și dispersia pigmentului în faza uleioasă este mult mai uniformă.

În cazul flushing-ului este vorba tot de fenomenul de udare a particulelor de pigment, de data aceasta însă de către două lichide, adică avem de-a face cu un sistem solid—lichid—lichid, în care solidul este udat inițial de apă, iar în final de faza organică, devenind hidrofob.

Din relațiile matematice cunoscute rezultă că pentru ca pigmentul să devină hidrofob și organofil trebuie ca tensiunea interfacială pigment—ulei să devină mai mică decît tensiunea interfacială pigment—apă. Relația Dupré modificată pentru acest sistem devine:

$$\gamma_{SU} = \gamma_{SA} + \gamma_{UA} \cos \theta$$

unde:

γ_{SU} este tensiunea interfacială solid—ulei;
γ_{SA} — tensiunea interfacială solid—apă;
γ_{UA} — tensiunea interfacială ulei—apă;
θ — unghiul de contact la intersecția suprafeței ulei—apă cu suprafața solidului, care poate avea următoarele mărimi:

(1) — $\theta < 90°$; $\gamma_{SU} > \gamma_{SA}$ pigmentul este udat de apă;

(2) — $\theta > 90°$; $\gamma_{SU} < \gamma_{SA}$ pigmentul este udat de faza uleioasă, devenind hidrofob;

(3) — $\theta = 90°$; $\gamma_{SU} = \gamma_{SA}$ pigmentul nu este udat de nici unul dintre lichide.

Rezultă că trecerea în faza uleioasă poate avea loc în cazul condiției (2), în celelalte cazuri micșorarea γ_{SU} se realizează prin adaos de agenți activi de suprafață.

Deoarece fiecare pigment se comportă diferit față de o fază uleioasă anumită, condițiile optime de flushing se stabilesc experimental prin probe de laborator.

În ceea ce privește realizarea acestui proces, se cunosc în general patru moduri de lucru:

1. Amestecarea directă a pigmentului cu un ulei sau plastifiant în malaxoare.

2. Efectuarea procesului în prezență de agenți tensioactivi care îmbracă pigmentul cu un strat superficial și facilitează umectarea particulelor de pigment cu uleiul în care urmează să se transfere.

3. Prepararea unei emulsii din faza uleioasă cu ajutorul unor agenți de emulsionare și umectarea și precipitarea emulsiei cu un electrolit în prezența suspensiei de pigment, ceea ce are ca rezultat trecerea pigmentului în faza uleioasă.

4. Precipitarea uleiului pe pigment sau a pigmentului pe ulei cu ajutorul diverșilor coloizi de protecție.

Se cunosc și alte metode speciale ale procedeului flushing, cum ar fi, de exemplu, utilizarea unui plastifiant solid la temperatura ordinară, astfel că în final pigmentul în fază uleioasă nu are aspect de pastă, ci aspect de produs uscat.

Modurile 1 și 2 sînt cele mai uzuale.

În ceea ce privește agenții superficial-activi, pentru a favoriza procedeul flushig, li se impun unele caracteristici:

— să fie solubili în apă și ulei. Solubilitatea în ulei este necesară pentru ca la trecerea pigmentului în faza uleioasă să se poată realiza un contact perfect cu particulele de pigment, iar solubilitatea în apă permite ca la sfîrșitul operației flushing substanța superficial-activă să poată fi îndepărtată prin spălare;

— să fie buni refloculanți în mediu apos;

— să nu fie dispersanți sau emulsionanți în apă;

— să fie cation-activi. Se utilizează, de exemplu, săruri cuaternare de amoniu, fosfoniu și derivați de sulfoniu terțiar, în care atomul cation-activ conține un lanț alifatic cu minimum opt atomi de carbon.

Se mai utilizează ca agenți superficial-activi derivați ai betainei cu lanț alifatic lung ($C_{12} - C_{18}$), săruri ale acizilor grași cu amine primare, secundare și terțiare, substituite cu un lanț alifatic, benzilamina, ciclohexilamina și derivații lor etc.

În probele experimentale de laborator necesare pentru precizarea parametrilor care să permită transferul pigmentului în faza organică se determină între altele conținutul de apă al pastei, calitatea și cantitatea de fază organică necesară, timpul și cantitatea de agent activ de suprafață etc.

Sînt cazuri cînd nu este necesar să se utilizeze un agent activ de suprafață. La unii pigmenți studiați în laborator și pilot, cum a fost, de exemplu, cazul ftalocianinei de cupru sau al Pigmentului Rubiniu BK, schimbarea de fază s-a făcut prin simplă amestecare cu faza uleioasă.

Un alt parametru important este timpul de adăugare a turtei de pigment și a fazei uleioase, ținîndu-se seamă și de încărcarea aparatului și de eficacitatea agitării. Adăugarea pastei de pigment și a fazei organice s-a făcut în trei pînă la cinci porțiuni.

Durata separării apei depinde între altele de următorii factori: tipul de mașină utilizată [12], conținutul în apă al pastei de pigment, viscozitatea uleiului utilizat etc.

O deviere de la condițiile stabilite poate duce la formarea unui sistem fază uleioasă—pigment—apă fin dispersat, cu aspect de barbotină, care se poate remedia cu foarte mare greutate.

Flushing-ul s-a realizat într-un aparat-malaxor de tip Werner-Pfleiderer, basculant și cu încălzire în vid.

Procedeul uzual de lucru este următorul: se introduce prima porțiune din partea apoasă de pigment și de ulei și se agită cîtva timp pentru omogenizare, apoi, dacă este cazul, o cantitate din agentul activ de suprafață; prin amestecare intensă pasta devine foarte vîscoasă, se lipește de pereții vasului, apoi capătă aspect nisipos, începînd să separe apa; aceasta se evacuează prin bascularea vasului, adăugîndu-se și o nouă porțiune de pastă, ulei și agent

superficial-activ; se repetă operația pînă cînd tot pigmentul a fost transferat în faza organică. În acest fel se elimină 85—95% din apa conținută în pasta de pigment. Restul de apă se îndepărtează prin uscare în vacuum la o temperatură care să nu influențeze pigmentul sau liantul, de exemplu 55—60°C.

Pentru unii dintre pigmenții studiați s-a încercat în laborator și în fază-pilot operația flushing, transferul făcîndu-se în diferite faze uleioase organice.

Astfel, pentru transferul ftalocianinei de cupru, pastă cu umiditate între 50 și 80%, s-au încercat diverși plastifianți, ca, de exemplu: dioctilftalat, dibutilftalat, plastifiant DEN (produs de condensare între dietanolamină și acizi alifatici $C_5 - C_9$), plastifiant epoxistearat de butil etc. Rezultatele cele mai bune au fost obținute cu dibutil- și dioctilftalat la un raport de 1,8 p. plastifiant la 1 p. pigment.

Prin decantare s-a separat circa 93% apă incoloră, iar la uscare în vid încă aproximativ 6% apă.

Pentru Pigmentul Galben D (lac de calciu al monoazoicului acid-*p*-nitroanilin-*o*-sulfonic → acetilacet-*o*-toluididă), utilizîndu-se plastifiantul DEN sau dioctilftalat, a fost necesar în ambele cazuri un raport plastifiant: pigment de 1,5: 1.

Plastifiantul s-a adăugat în două-trei porțiuni, în timp de 20—30 min. După o oră și jumătate de malaxare a separat aproximativ 80% din apă, restul de apă separîndu-se prin încălzire sub vid la 50°C, după aproximativ 6 ore. Pasta uleioasă finală a conținut aproximativ 36% pigment și aproximativ 1% apă.

Tot fără adaos de agent activ de suprafață s-au prelucrat prin flushing Pigmentul Rubiniu BK (lac de calciu al monoazoicului *p*-toluidin-*m*-sulfonic → acid beta-oxinaftoic) utilizîndu-se ca plastifiant dioctilftalatul și Pigmentul Roșu G (*o*-dianisidină → 1-*p*-tolil-3-metil-5-pirazolonă), la care plastifiantul optim a fost triglicerida acizilor $C_6 - C_{10}$.

Pentru dispersare prin flushing a Pigmentului Bordo BL (lac de calciu al monoazoicului α-naftilamină → acid 1,5-naftolsulfonic) cel mai bun rezultat s-a obținut cu plastifiantul DEN. Raportul optim plastifiant: pigment este de 1,5: 1. Cu alți plastifianți nu s-a obținut separarea apei. Un adaos de 2% agent neionic (pe bază de poliglicerine) față de pigment a facilitat procesul de schimbare de fază. În toate cazurile umiditatea remanentă s-a îndepărtat prin încălzire sub vacuum.

Alte posibilități pentru îndepărtarea resturilor de apă sînt: distilarea azeotropă, centrifugarea sau trecerea de mai multe ori a pastei pe valțuri încălzite.

Ultima fază la operația de flushing constă în tipizarea pastei, prin aducerea la viscozitatea cerută și conținut corespunzător în pigment.

Concluzii

— S-a verificat încă o dată necesitatea ca, pentru fiecare pigment, să se stabilească experimental, în laborator, parametrii procesului de finisare corespunzător, în funcție de calitățile pigmentului și de utilizarea ce urmează a i se da.

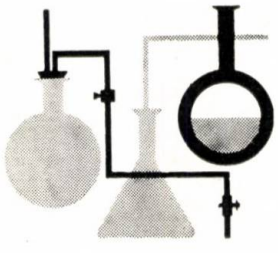
— Pentru pigmenții ce se încorporează în materiale a căror tehnologie de prelucrare presupune utilizarea unui liant (plastifiant, ulei etc.), finisarea prin procedeul flushing este foarte indicată, evitîndu-se astfel uscarea și măcinarea, dispersarea pigmentului fiind asigurată în condiții optime în cazul acestui procedeu.

— În cazul utilizării pigmenților sub formă de pulbere uscată, interesantă apare uscarea în atomizor — operație care înlocuiește de multe ori măcinarea și livrează pigmentul într-o formă fin dispersată și care devine mai rentabilă la producții mari.

— Procedeul recomandabil de finisare este uscarea și măcinarea pigmenților în mori de mare eficacitate și cu debit mare și care macină pigmenții pînă la finețea suficientă cerută în majoritatea cazurilor de colorare.

Bibliografie

1. Vernon, G. Ammons, În: Ind. Eng. Chem., **55**, nr. 4, apr 1963, p. 40.
2. Glassman, În: J. Oil Colour Chemists Association, nr. 359, mai 1950, p. 213.
3. Mc. Cormack. În: American Ink Maker, mai 1961, p. 79.
4. Ivani, R. R. și Callis, C. F. Particle Size: Measurement, Interpretation and Application, New York, 1963, p. 5.
5. Harrison, A. W. C. The manufacture of lakes and precipitated pigments, London, 1957.
6. Perry, J. H. În: Chem. Eng. Handbook, ed. III, 1953, p. 838.
7. Bratu, Em. A. Operații și utilizări în industria chimică. I și II, Ed. tehnică, București, 1960 (I), 1961 (II).
8. Kitel, H. Pigmente, Herstellung, Eigenschaften, Anwendung, Stuttgart, 1960.
9. Ossipow, L. Surface Chemistry, New York, 1963.
10. Adamson, A. W. Physical Chemistry of Surfaces, New York, 1950.
11. Anastasiu, S. și Jelescu, E. Detergenți și alți agenți activi de suprafață. Ed. tehnică, 1959.
12. Schulze, F., Hergel, În: Farbe u. Lack, nr. 12, 1960, p. 689.



D. Zăvoianu şi Angela Mori

CERCETĂRI ASUPRA HIDROLIZEI NITRILILOR

HIDROLIZA ALCALINĂ A UNOR BENZILIDENFENILACETONITRILI

Într-o serie de lucrări anterioare [1, 2, 3] s-a studiat influenţa exercitată de către electronii π ai dublelor legături situate în poziţia α — β faţă de gruparea funcţională nitril în reacţia de hidroliză alcalină. S-a constatat că prezenţa unei duble legături produce o creştere a constantei de viteză şi o scădere a energiei de activare, deci determină o polarizare a grupării nitril care favorizează hidroliza.

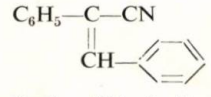
În cazul cînd radicalul are o structură mai complicată care poate provoca împiedicări sterice, introducerea electronilor π duce la anularea efectului steric, ca urmare a frînării rotirii libere a radicalului.

În această lucrare se urmăresc influenţele inductive sau electromere pe care le exercită diferiţi substituenţi respingători sau atrăgători de electroni asupra constantei de viteză şi a parametrilor de activare în reacţia de hidroliză a unor benzilidenfenilacetonitrili.

Pentru aceasta s-au preparat, după datele din literatura de specialitate, o serie de benzilidenfenilacetonitrili, prin reacţia de condensare crotonică dintre cianura de benzil şi unele aldehide benzoice substituite în nucleu, în mediu de etilat de sodiu.

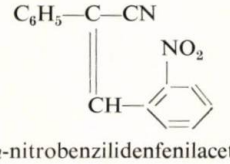
Nitrilii preparaţi şi studiaţi sînt următorii:

benzilidenfenilacetonitrilul:



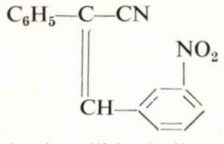
(1)

o-nitrobenzilidenfenilacetonitrilul:



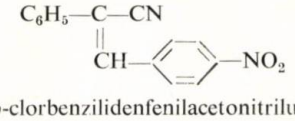
(2)

m-nitrobenzilidenfenilacetonitrilul:



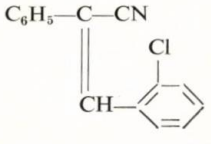
(3)

p-nitrobenzilidenfenilacetonitrilul:



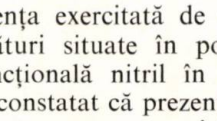
(4)

o-clorbenzilidenfenilacetonitrilul:



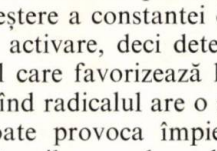
(5)

p-clorbenzilidenfenilacetonitrilul:



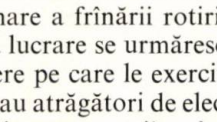
(6)

p-dimetilaminobenzilidenfenilacetonitrilul:



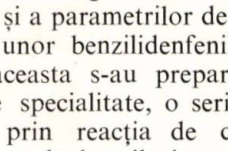
(7)

p-metoxibenzilidenfenilacetonitrilul:



(8)

3,4-dioximetilenbenzilidenfenilacetonitrilul:



(9)

Hidroliza lor alcalină s-a făcut după tehnica experimentală descrisă în lucrarea [1].

Rezultatele sînt înscrise în tabelele 1 şi 2, semnificaţia coloanelor fiind următoarea:

t — timpul, h;

x — cantitatea de amoniac degajată la momentul t, moli/l;

k_2 — constanta de viteză a reacţiilor bimoleculare, calculată după ecuaţia:

$$k_2 = \frac{1}{t\,(b-a)} \ln \frac{a\,(b-x)}{b\,(a-x)}$$

în care:

$a - x$ reprezintă concentraţia de nitril, moli/l;

$b - x$ — concentraţia de KOH, moli/l.

Discutarea rezultatelor

Din examinarea tabelelor 1 şi 2 se constată că reacţia de hidroliză alcalină este de ordinul II, ceea ce dovedeşte că treapta determinantă de viteză este reacţia dintre nitril şi ionul OH^-.

Pentru a vedea influenţele exercitate de către diferiţii substituenţi, în tabela 3 s-au reunit constantele de viteză la ambele temperaturi, energiile de activare, entalpiile de activare şi entropiile de activare.

Examinînd rezultatele menţionate în tabela 3, se observă că nitrilii α — β nesaturaţi, care au în moleculă substituenţi atrăgători, prezintă constante de viteză mai mici decît nitrilul de referinţă-benzilidenfenilacetonitrilul; nitrilii, care au în moleculă

Tabela 1

HIDROLIZA SERIEI BENZILIDENFENILACETONITRILULUI LA 99,8°C $a = 0{,}2480$ mol/l; $b = 0{,}9980$ mol/l

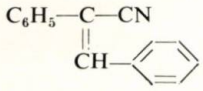
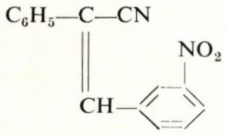
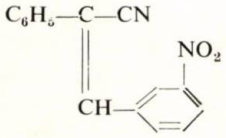
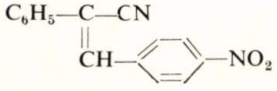
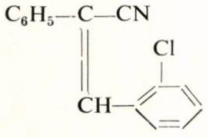
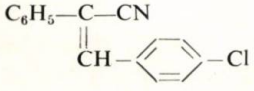
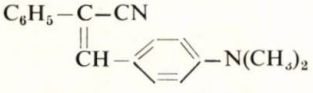
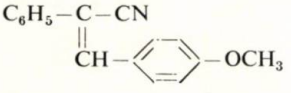
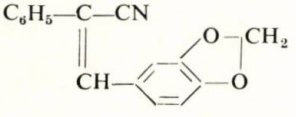
Benziliden-fenilacetonitril		*o*-Nitrobenziliden-fenilacetonitril		*m*-Nitrobenziliden-fenilacetonitril		*p*-Dimetilaminobenzil-idenfenilacetonitril		*p*-Metoxibenziliden-fenilacetonitril		3,4-Dioximetilenben-zilidenfenilacetonitril		*p*-Nitrobenziliden-fenilacetonitril		*o*-Clorbenziliden-fenilacetonitril		*p*-Clorbenziliden-fenilacetonitril	
t,h	*x*	*t*,h	*x*	*t*,h	*x*	*t*,h	*x*	*t*,h	*x*	*t*,h	*x*	*t*,h	*x*	*t*,h	*x*	*t*,h	*x*
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,0203	0,5	0,0051	0,5	0,0070	1	0,0250	0,5	0,0134	0,5	0,0129	1	0,0099	0,5	0,0105	0,5	0,0119
2	0,0406	1	0,0077	1	0,0131	2	0,0461	1	0,0268	1,5	0,0372	2,5	0,0213	1	0,0219	1	0,0227
3	0,0554	2	0,0191	1,5	0,0201	4	0,0702	2	0,0460	2	0,0463	3,5	0,0288	1,5	0,0313	1,5	0,0317
4	0,0646	3	0,0203	2	0,0242			3	0,0613	4	0,0734	4,5	0,0544	2,5	0,0476	2,5	0,0474
5	0,0757			3	0,0312			5	0,0853			7	0,0644	5	0,0814	6	0,0651
												9	0,0794				
$k_{mediu} = 0{,}083 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}033 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}054 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}099 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}103 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}103 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}041 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}088 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}091 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h	

Tabela 2

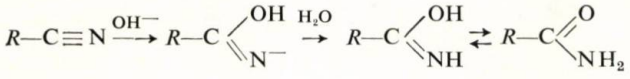
HIDROLIZA SERIEI BENZILIDENFENILACETONITRILULUI LA 117°C $a = 0{,}2480$ mol/l; $b = 0{,}9980$ mol/l.

Benziliden-fenilacetonitril		*o*-Nitrobenziliden-fenilacetonitril		*m*-Nitrobenziliden-fenilacetonitril		*p*-Nitrobenziliden-fenilacetonitril		*o*-Clorbenziliden-fenilacetonitril		*p*-Clorbenziliden-fenilacetonitril		*p*-Dimetilaminobenzil-idenfenilacetonitril		*p*-Metoxibenziliden-fenilacetonitril		3-4-Dioximetilenbenzil-idenfenilacetonitril	
t	*x*	*t*	*x*	*t*	*x*	*t*	*x*	*t*	*x*	*t*	*x*	*t*	*x*	*t*	*x*	*t*	*x*
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	0,0285	0,08	0,0031	0,25	0,0097	0,25	0,0082	0,25	0,0133	0,25	0,0204	0,25	0,0123	0,25	0,0133	0,25	0,0148
1	0,0580	0,25	0,0067	0,5	0,0184	0,5	0,0164	0,5	0,0265	0,5	0,0398	0,5	0,0337	0,5	0,0285	0,5	0,0270
1,5	0,0793	0,4	0,0082	0,75	0,0266	0,75	0,0246	0,75	0,0408	0,75	0,0456	0,75	0,0489	0,75	0,0392	0,75	0,0423
2	0,0913			1	0,0317	1	0,0307	1	0,0541	1	0,0668	1	0,0592	1	0,0510	1	0,0525
2,5	0,1005			1,25	0,0398	1,25	0,0373	1,25	0,0653	1,25	0,0770	1,25	0,0689	1,25	0,0612	1,25	0,0607
								1,5	0,0750					1,5	0,0698		
$k_{mediu} = 0{,}253 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}138 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol . h		$k_{mediu} = 0{,}149 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}136 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}242 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}336 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}275 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}234 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h		$k_{mediu} = 0{,}242 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h	

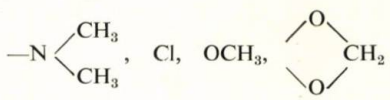
Tabela 3

Nitrilul	$k_{99,8}$°C $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$	k_{117}°C $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$	E, kcal/mol	ΔH, ∓kcal/mol	ΔS ǂ, .u.e
	0,083	0,253	18,9	18,2	—31
	0,033	0,138	24,3	23,5	—20
	0,054	0,149	17,2	16,5	—36
	0,041	0,136	20,3	19,5	—28
	0,088	0,242	17,1	16,3	—36
	0,091	0,336	22,1	21,3	—22
	0,099	0,275	17,3	16,5	—35
	0,103	0,234	13,9	13,2	—45
	0,103	0,242	14,5	13,7	—44

substituenţi respingători de electroni, prezintă constante de viteză mai mari decît nitrilul de referinţă. Aceste rezultate se pot interpreta ca fiind o confirmare a mecanismului hidrolizei alcaline a nitrililor dat de către Remick:



După acest mecanism rezultă că reacţia de hidroliză este favorizată de către o densitate electronică minimă pe atomul de carbon funcţional. Substituenţii atrăgători de electroni (grupa $-NO_2$) provoacă o polarizare inversă a grupării cian, de unde şi scăderea constantelor de viteză, respectiv creşterea energiilor de activare, faţă de nitrilul de referinţă. Substituenţii respingători de electroni, ca:



favorizează polarizarea normală a grupării funcţionale, determinînd o uşoară creştere a constantelor

de viteză cu scăderea energiilor de activare, față de nitrilul de referință.

Parametrii de activare

Din datele privitoare la entalpiile de activare și entropiile de activare cuprinse în tabela 3, se poate

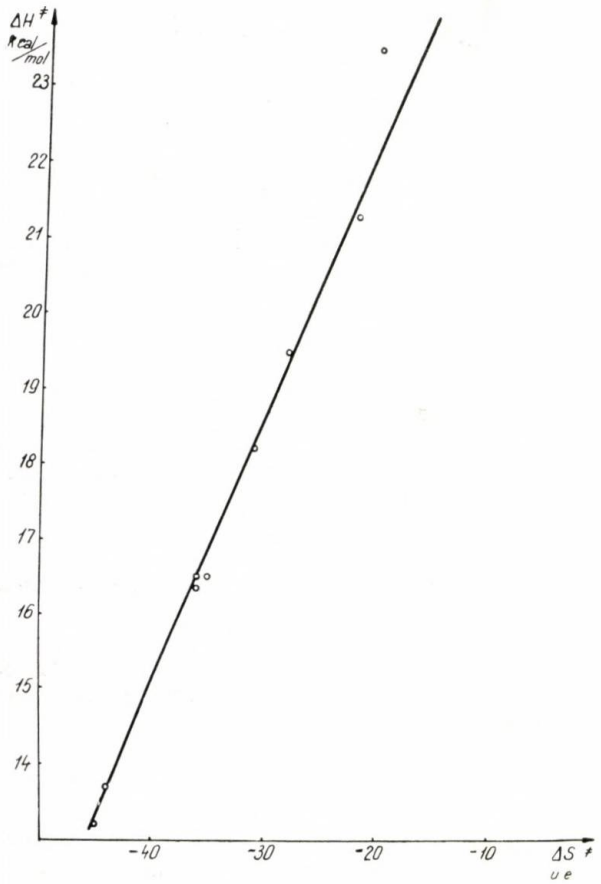


Fig. 1.

reprezenta grafic variația entalpiei de activare $\Delta H^{\mp}$ în funcție de entropia de activare $\Delta S^{\mp}$, obținîndu-se o linie dreaptă caracteristică (fig. 1) corespunzătoare relației liniare entalpie — entropie, adică următoarea relație izocinetică:

$$\Delta H^{\mp}_{kcal/mol} = 28{,}09 + 423{,}2\ \Delta S^{\mp}\ u.e.$$

Dacă se urmărește variația entalpiilor de activare și entropiilor de activare față de cele corespunzătoare nitrilului de referință, se constată cîteva aspecte interesante.

Izomerii *o*- și *p*-nitrobenzilidenfenilacetonitrililor prezintă valori mai mari pentru entropia de activare și entalpia de activare care pot fi explicate probabil prin influența polară deosebită asupra solvatării centrului de reacție, influență care este consecința suprapunerii efectelor inductiv și electromer. Aceste două efecte acționează în același sens asupra centrului de reacție, determinînd o polarizare inversă nefavorabilă hidrolizei alcaline.

Interesantă pare comportarea izomerului *m*-nitrobenzilidenfenilacetonitrilului în care lipsa efectului electromer duce la o diminuare a inhibiției polare a solvatării, entropia de activare și entalpia de activare scăzînd față de valorile corespunzătoare nitrilului de referință.

În cazul *o*-clorbenzilidenfenilacetonitrilului entropia de activare și entalpia de activare scad din cauza diminuării inhibiției polare a solvatării, pe cînd în cazul izomerului para cresc din cauza facilității inhibiției polare a solvatării.

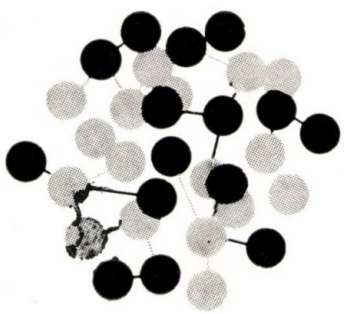
Pentru nitrilii cu dimetilamino-, metoxi- și 3,4-dioxibenziliden se constată valori scăzute ale entropiilor de activare și entalpiilor de activare datorită diminuării puternice a efectului de inhibiție polară a solvatării centrului de reacție.

În concluzie, se menționează că în această lucrare s-au pus în evidență efectele inductive și electromere care se pot exercita asupra reacției de hidroliză alcalină a nitrililor α,β-nesaturați, datorită existenței unui sistem conjugat continuu de electroni π.

Bibliografie

1. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D., și Nan, F. În: Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., **9**, 1961, p. 459.
2. Angelescu, E., Vasiliu, G. și Zăvoianu, D. În: Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., **10**, 1962, p. 317.
3. Angelescu, E., Vasiliu, G. și Zăvoianu, D. În: Revue de chimie, Acad. R.P.R., **2**, 1962, p. 655.
4. Müller, E., Gawlick, H. și Kreutzmann, W. În: Ann. **515**, 1935, p. 97.

Laboratorul de chimie organică, Facultatea de chimie, Universitatea București.



I. Moldovan, Aviga Tutelea, Viorica Mercea, A. Antonescu, Mariana Buşilă, Ş. Ghica

UN NOU PROCEDEU DE DESCOMPUNERE A MINEREURILOR DE MANGAN CONŢINÎND SILICAŢI ŞI GRANAŢI DE MANGAN

Dezvoltarea impetuoasă a industriei constructoare de maşini cît şi a producţiei de oţeluri obişnuite şi speciale impune un consum sporit de mangan ca atare sau sub formă de aliaje.

Apare astfel ca o necesitate încercarea de a valorifica rezervele mari de zăcăminte manganoase sărace (20—25% Mn, uneori şi mai puţin) de care se dispune.

Din punct de vedere mineralogic, în ţara noastră există rezerve reduse de zăcăminte de carbonaţi sau oxizi, partea cea mai importantă a zăcămintelor fiind reprezentată de minereurile de silicaţi şi de alumosilicaţi. Pe scară mondială, în literatura de specialitate sînt cunoscute o serie de procedee de prelucrare a minereurilor sărace de mangan şi a zgurelor manganoase [2, 13]. Din considerente economice nici unul dintre procedeele propuse nu a fost încă aplicat în industrie.

În acest articol se prezintă un nou procedeu de descompunere şi prelucrare a minereurilor de mangan, care conţin silicaţi şi granaţi (alumosilicaţi) [1].

Materia primă folosită constituie o probă reprezentativă din zăcămîntul de silicaţi de mangan de la Sebeş şi are următoarea compoziţie chimică, %:

Mn = 26—27; SiO_2 = 33—34; MgO = 0,4; Fe = 10—11; CaO = 4,5 — 4,7; Al_2O_3 = 5,4 — 5,8; S = 0,31 — 0,36; P = 0,23.

Principalele elemente ale minereului sînt legate sub formă de compuşi în următoarele proporţii:

Mangan, %:

silicaţi = 27—29; granaţi = 30—34; carbonaţi = 22—24; oxizi = 16—18.

Fier, %:

carbonaţi = 40—44; silicaţi de fier şi mangan = 30—32; oxizi şi hidroxizi de fier şi mangan = 26—28.

Silice, %:

silicaţi de mangan şi fier = 75; cuarţ = 25.

Minereul concasat şi măcinat trece în proporţie de 84% prin sită de 0,06 mm.

Deoarece analizele termogravimetrice efectuate asupra minereului de silicaţi — Sebeş au indicat posibilitatea descompunerii acestuia în cazul sulfatizării la temperaturi ridicate (în jur de 1 000°C) cu diverşi agenţi, prima parte a încercărilor efectuate a fost orientată în această direcţie.

Dintre agenţii de sulfatizare folosiţi — acid sulfuric concentrat, sulfat feros, soluţie reziduală de la prelucrarea dibutoxului, sulfat de calciu — s-au obţinut rezultate pozitive numai în cazul folosirii sulfatului de calciu în amestec cu cocs.

Alegerea sulfatului de calciu ca adaos la prăjire a fost determinată de faptul că această substanţă constituie un agent de sulfurizare cît şi o sursă pentru oxidul de calciu necesar legării silicei din silicaţii de mangan şi fier.

Prăjirea a fost efectuată într-un cuptor electric cu silite cu o putere de 12,5 kW.

Şarjele de minereu şi reactivi au fost introduse în nacele de pirolan.

Pentru a putea urmări proporţia în care are loc descompunerea minereului, materialul prăjit a fost supus unei leşieri cu acid sulfuric diluat (12,5%).

Rezultatele obţinute la prăjirea reducătoare cu sulfat de calciu

Reacţiile care au loc în cazul prăjirii cu sulfat de calciu şi cocs la temperatura de 1 100—1 200°C sînt următoarele:

$$MnSiO_3 + CaSO_4 + 4C = MnS + CaO \cdot SiO_2 + 4CO \quad (1)$$
$$FeSiO_3 + CaSO_4 + 4C = FeS + CaO \cdot SiO_2 + 4CO \quad (2)$$

Pentru determinarea condiţiilor optime la prăjirea reducătoare cu sulfat de calciu s-au variat următorii parametri tehnologici:

1. Temperatura de reacţie (între 900 şi 1 300°C).

2. Cantitatea de $CaSO_4$ introdusă (între 85 şi 160% faţă de minereu; 160% $CaSO_4$ reprezintă cantitatea teoretic necesară transformării silicei din minereu în silicat bicalcic şi a oxidului de aluminiu în aluminat monocalcic).

3. Cantitatea de cocs (între 5 şi 20% faţă de minereu).

4. Durata prăjirii (de la 1/2 pînă la 2 ore).

Din rezultatele obţinute se poate trage concluzia că, pentru a obţine randamente ridicate la extracţia manganului şi fierului din minereul de mangan de tipul silicaţi şi alumosilicaţi, este necesar ca prăjirea reducătoare cu sulfat de calciu să decurgă în următoarele condiţii:

— temperatură: 1 100°C;
— adaos de sulfat de calciu: 120% faţă de minereu;
— adaos de cocs: 15—20% faţă de minereu;
— durata prăjirii: o oră.

În cazul respectării acestor condiţii la leşiere, se obţine o extracţie a manganului de 90—93% şi a fierului de 80—87%.

Încercările efectuate pentru determinarea condiţiilor optime de leşiere cu acid sulfuric diluat au

arătat că randamente maxime de extracție pentru mangan și fier se pot obține în următoarele condiții:

— temperatură: 80—90°C;
— aciditatea inițială: 125 g/l H_2SO_4 (corespunzătoare unei acidități finale de 28 g/l H_2SO_4);
— durata: o oră.

În toate încercările de lesiere efectuate s-a observat o degajare de hidrogen sulfurat în primele minute după introducerea în soluție a materialului prăjit. Aceasta se datorește dizolvării în acid sulfuric a sulfurilor prezente în prăjit.

Încercările efectuate au demonstrat posibilitatea descompunerii minereurilor silicioase de mangan printr-o prăjire reducătoare cu sulfat de calciu la temperatura de 1 100°C. La această temperatură au loc descompunerea compușilor manganului și fierului și trecerea acestor elemente în compuși solubili în acid sulfuric diluat (sulfuri și parțial oxizi). În condiții optime de prăjire și lesiere s-au obținut randamente de extracție pentru mangan și fier de 90—93%, respectiv 80—87%.

Silicații de calciu rezultați din descompunerea silicaților de mangan și fier se dizolvă parțial la lesiere (48—58%).

La faza de lesiere a prăjitului cu acid sulfuric diluat are loc degajare de hidrogen sulfurat, gaz toxic și corosiv, care impune confecționarea unei aparaturi complet etanșe și a unui sistem special de captare și valorificare a acestuia.

Pentru înlăturarea acestui neajuns s-a căutat să se înlocuiască sulfatul de calciu la prăjire cu un alt reactiv corespunzător în ceea ce privește posibilitatea de a reacționa cu silicatul și alumosilicatul de mangan. În acest scop s-a ales carbonatul de calciu. Încercările orientative efectuate avînd rezultate promițătoare, studiul a continuat în această direcție. Au fost lămurite treptat principalele faze ale unui proces tehnologic de prelucrare a minereurilor silicioase de mangan. Final s-a elaborat o schemă tehnologică completă pentru prelucrarea minereurilor de mangan — Sebeș care urmează a fi verificată în fază-pilot.

Rezultatele obținute la prăjirea reducătoare cu carbonat de calciu

În cazul prăjirii reducătoare cu carbonat de calciu au loc următoarele reacții:

$$MnSiO_3 + CaCO_3 + C = MnO + CaO \cdot SiO_2 + CO_2 \quad (3)$$
$$FeSiO_3 + CaCO_3 + C = FeO + CaO \cdot SiO_2 + CO_2 \quad (4)$$

Analiza materiei prime și prepararea ei au fost identice ca și în cazul prăjirii reducătoare cu sulfat de calciu.

Au fost studiate următoarele faze ale procesului tehnologic:

A. Prăjirea reducătoare cu carbonat de calciu.

B. Lesierea directă și inversă a prăjitului cu acid sulfuric diluat.

C. Desilicierea și defosforarea soluțiilor rezultate la lesiere.

D. Precipitarea din soluția purificată a produsului final (carbonat de mangan și hidroxid de fier).

A. La faza de prăjire reducătoare a fost urmărită comportarea minereului în funcție de variația parametrilor tehnologici între următoarele limite:

— temperatură: 1 000 — 1 300°C;
— adaos de calcar: 20—130% față de minereul introdus; 50% calcar reprezintă cantitatea teoretic necesară pentru formarea silicatului monocalcic, iar 100% pentru formarea silicatului bicalcic;
— adaos de cocs: 2,5—20%;
— durata prăjirii: 1/4 pînă la 2 ore;
— influența atmosferei de gaz inert realizată în cuptor și a adaosurilor de substanțe chimice ce ușurează procesul de descompunere a silicaților, ca de exemplu fluorura de sodiu sau de amoniu.

Rezultatele obținute sînt prezentate grafic în figurile 1, 2, 3, 4 și 5.

Datele obținute permit să se tragă concluzia că

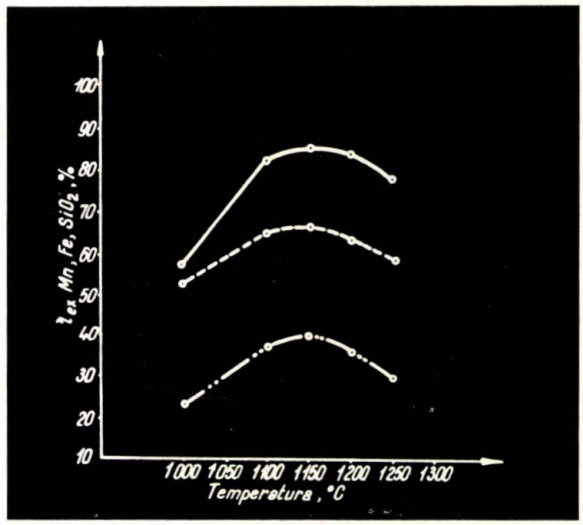


Fig. 1. Influența temperaturii asupra randamentului de extracție al manganului, fierului și silicei la prăjirea reducătoare cu calcar (condiții constante de lucru: % calcar față de minereu 90%; % cocs față de minereu 20%; durata 2 ore):
——— Mn; - - - - Fe; — · · — SiO_2.

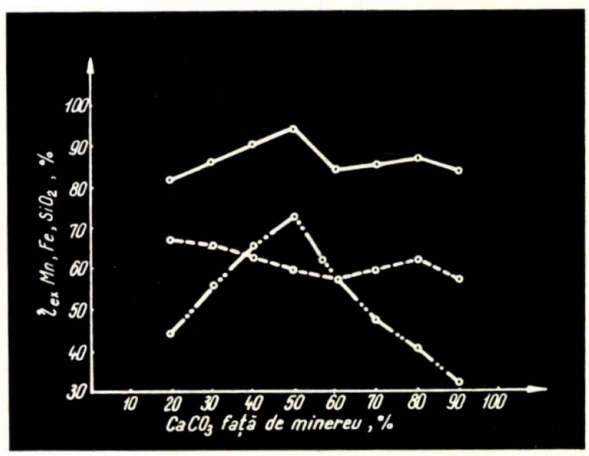


Fig. 2. Influența adaosului de calcar asupra randamentului de extracție al manganului și fierului și asupra dizolvării silicei la prăjirea reducătoare cu calcar (condiții constante de prăjire: temperatura 1 150°C; % cocs față de minereu 20%; durata 2 ore):
——— Mn; - - - - Fe; — · · — SiO_2.

condițiile optime la prăjirea reducătoare cu carbonat de calciu sînt următoarele:

— temperatură de reacție: 1 150°C;
— adaos de calcar: 50% față de cantitatea de minereu introdusă (raportul molar $CaO/SiO_2 = 1$);
— adaos de cocs: 8—10% față de cantitatea de minereu introdusă;
— durata prăjirii: o oră.

În aceste condiții, la lesierea cu acid sulfuric diluat manganul trece în soluție în proporție de 90—91%, iar fierul — de 75%.

Prăjirile efectuate în atmosferă de gaz inert au permis mărirea randamentului de extracție a manganului și fierului cu circa 2%, respectiv 2—5%. Simultan are loc o dizolvare mai accentuată a silicei (ajungînd pînă la o diferență de 15% față de valoarea obținută în atmosferă normală). Aceste rezultate nu justifică din punct de vedere economic necesitatea efectuării prăjirii reducătoare a minereurilor silicioase de mangan în atmosferă de gaz inert. Ceea ce trebuie urmărit însă este etanșarea cît mai bună a cuptorului de prăjire, astfel încît în timpul arderii cocsului să nu se dilueze atmosfera reducătoare din cuptor.

Dintre cele două fluoruri alese, numai fluorura de amoniu a produs o mărire a extracției manganului la temperatura de 1 150°C (5—8% în funcție de cantitatea de cocs introdusă).

Urmează ca în încercările-pilot ce se vor efectua să se verifice aceste rezultate, iar în cazul confirmării lor fluorura de amoniu să se introducă în mod curent în șarja de lucru.

În scopul lămuririi proceselor ce au loc în timpul prăjirii reducătoare s-a efectuat un studiu roentgenografic și microscopic asupra materialelor introduse și obținute la calcinare și lesiere *.

Analiza prăjitului indică trei faze distincte:

I. Bioxid de mangan în cantități foarte reduse.

II. O fază cu structură cubică, inactivă în lumină polarizată la microscop, cu formula $x\,SiO_2 \cdot y CaO \cdot z MnO \cdot w Fe_2O_3$, în care cea mai mare parte a oxizilor o constituie oxizii metalici de mangan și fier.

III. Ultima fază este constituită tot din aceiași oxizi ca și faza II, fiind însă îmbogățită în special în SiO_2 și CaO. Această fază este constituită din cristale active în lumină polarizată.

Analiza chimică și roentgenografică a reziduului obținut la lesiere arată că acesta conține numai 1—2% Mn sub formă de alumosilicați, restul materialului fiind constituit din sulfat și silicat de calciu.

Pe baza studiului de structură efectuat asupra principalelor produse ale procesului s-au putut trage concluzii în ceea ce privește mecanismul descompunerii silicaților și granaților de mangan.

Silicații și granații de mangan și fier în prezența carbonatului de calciu, în atmosfera reducătoare creată de cocs, se descompun la temperatura de 1 150°C. Silicea este legată de oxidul de calciu din calcar, formînd silicați de calciu, manganul și fierul rămînînd sub formă oxidică inferioară și parțial ca oxizi superiori (MnO_2). În procesul lesierii oxizii de mangan și de fier sînt trecuți în soluție. Se dizolvă parțial și silicatul de calciu, formînd sulfatul de

* Studiul a fost efectuat de către ing. C. Radovici.

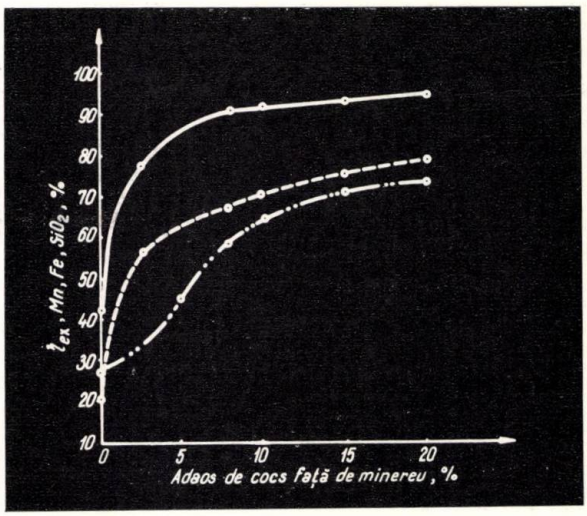


Fig. 3. Influența adaosului de cocs asupra randamentului de extracție al manganului, fierului și asupra solubilizării silicei la prăjirea reducătoare cu calcar (condiții constante de prăjire: temperatura 1 150°C; % calcar față de minereu 50%; durata 2 ore):
——— Mn; - - - - Fe; — · · — SiO_2.

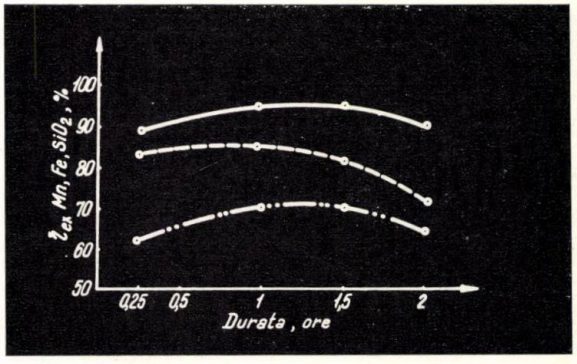


Fig. 4. Influența duratei prăjirii asupra randamentului de extracție al manganului și fierului și asupra dizolvării silicei (condiții constante de prăjire: % cocs față de minereu 10%; $CaCO_3$ față de minereu 50%; temperatura 1 150°C):
——— Mn; - - - - Fe; — · · — SiO_2.

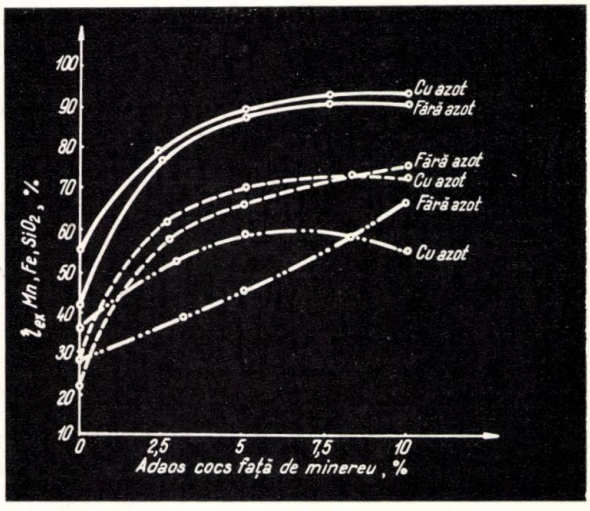


Fig. 5. Prăjirea reducătoare a minereurilor de mangan — Sebeș cu calcar în atmosferă de azot:
——— Mn; - - - - Fe; — · · — SiO_2.

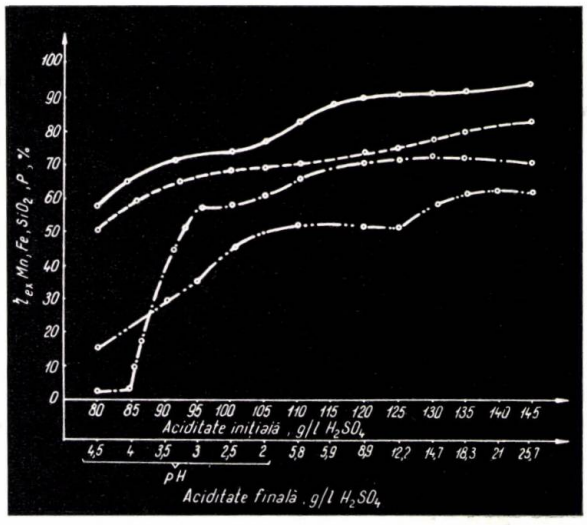


Fig. 6. Influența acidității inițiale și finale a soluției asupra randamentului de extracție al manganului și fierului și asupra dizolvării silicei și fosforului la leșierea directă (condiții constante la leșiere: temperatura 90°C; durata 1h; raport S: L 1:8; finețea material 0,43 mm):
——— Mn; - - - - Fe; —— · —— · SiO_2; —— · · —— P.

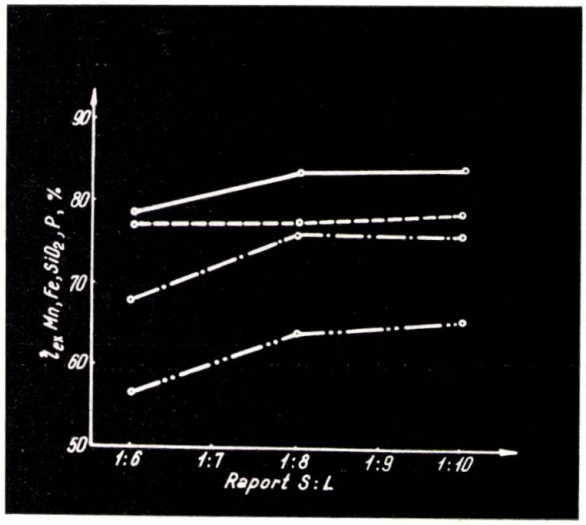


Fig. 7. Influența raportului S: L asupra randamentului de extracție al manganului, fierului și asupra dizolvării silicei și fosforului la leșierea directă (condiții constante la leșiere: durata 1 h; temperatura 90°C; finețea material 0,43 mm):
——— Mn; - - - - Fe; —— · —— SiO_2; —— · · —— P.

calciu — consumator inutil de acid sulfuric. În final se obțin două produse:

— o soluție de sulfați de Mn și Fe;

— reziduul ce conține Mn în cantități infime, în special ca alumosilicați, fierul nedizolvat, sulfat de calciu și silicat de calciu.

B. În scopul extragerii elementelor utile din prăjit — mangan, fier — s-a încercat atît leșierea cu acizi cît și cu săruri de amoniu. Deoarece încercările orientative au arătat că metoda alcalină de extracție — cu carbonat de amoniu — nu este eficace în cazul dat, studiul sistematic al leșierii a fost îndreptat spre atacul cu acid sulfuric diluat, atît prin leșierea directă cît și prin cea inversă.

Pentru determinarea condițiilor optime de leșiere s-a cercetat, în anumite limite, influența următorilor parametri asupra extracției manganului și fierului:

— Aciditatea inițială a soluției (între 80 și 145 g/l H_2SO_4) care a determinat o variație corespunzătoare a acidității finale între $pH = 4$ și 25,7 g/l H_2SO_4.
— Raportul S: L (1:6; 1:8; 1:10).
— Durata leșierii (1/4, 1/2; 1 și 1 1/2 ore).
— Temperatura soluției (40, 65, 90°C).
— Finețea materialului introdus la leșiere (—0,25; —0,43; —0,6 mm).

Rezultatele sînt arătate în figurile 6, 7, 8, 9 și 10.

S-au stabilit ca fiind optime atît din punct de vedere tehnologic cît și economic următoarele condiții:

— Aciditate inițială: 120 g/l acid sulfuric (corespunzătoare unei acidități finale de 9—10 g/l).
— Raportul S: L = 1:8.
— Durata leșierii = 1 1/2 ore.
— Temperatura soluției = 90°C.
— Finețea materialului = sub 0,43 mm.

Respectînd aceste condiții se obține o extracție a manganului de 90—91% și a fierului de 75%. Are loc dizolvarea silicei și a fosforului în proporție de 60, respectiv 50%. Consumul de acid sulfuric este de 1,2 t H_2SO_4/ t minereu sau 3,3 t H_2SO_4/t Mn + Fe.

În scopul micșorării cantității de acid sulfuric ce se consumă inutil la dizolvarea silicei, s-a studiat posibilitatea efectuării leșierii inverse a prăjitului.

În regim optim de lucru leșierea inversă permite o extracție maximă a manganului de circa 80% și a fierului de 65%. Silicea în aceste condiții se dizolvă în proporții de circa 40%.

Deci se poate arăta că, deși leșierea inversă permite o reducere a dizolvării silicei cu circa 20%, ea nu poate fi aplicată practic pentru prăjitul de mangan deoarece determină în același timp reducerea extracției manganului și a fierului cu minimum 10%.

Consumul de acid sulfuric la leșierea inversă este de 0,98 t/t minereu sau 2,7 t H_2SO_4/t Mn + Fe.

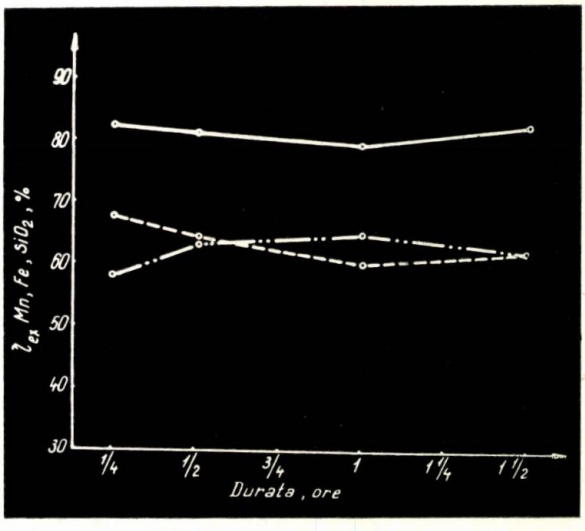


Fig. 8. Influența duratei asupra randamentului de extracție al manganului, fierului și asupra dizolvării silicei la leșierea directă (condiții constante la leșiere: temperatura 90°C; raport S: L 1:8; finețea material 0,43 mm):
——— Mn; - - - - Fe; —— · · —— SiO_2.

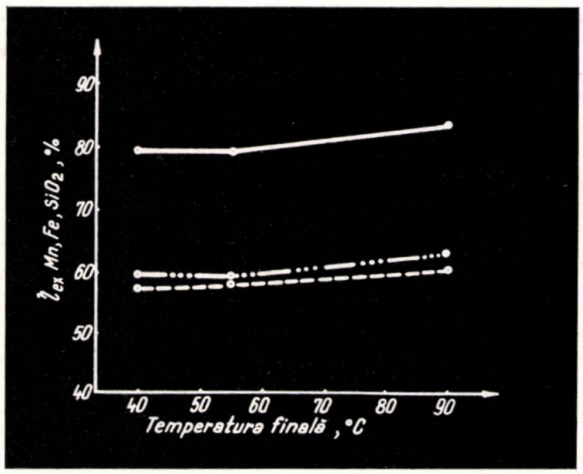


Fig. 9. Influența temperaturii asupra randamentului de extracție al manganului și fierului și asupra dizolvării silicei la leșierea directă (condiții constante la leșiere: raport S: L 1:8; durata 1 h; finețe material 0,43 mm):
——— Mn; - - - - Fe; — · · — SiO_2.

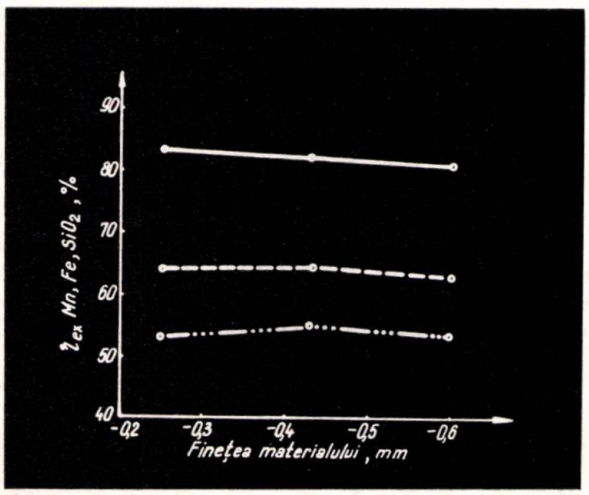


Fig. 10. Influența fineței materialului asupra randamentului de extracție al manganului și fierului și asupra dizolvării silicei la leșierea directă (condiții constante la leșiere: temperatura 90°C; durata 1 h; raport S: L 1:8):
——— Mn; - - - - Fe; — · · — SiO_2.

Studierea comparativă a celor două metode de leșiere a dus la concluzia necesității alegerii leșierii directe ca fază de atac al prăjitului de mangan.

C. Soluțiile de sulfați de mangan și fier obținute la leșierea directă au o concentrație ridicată de silice, 10—12 g/l și conțin fosfor între 0,1 și 0,3 g/l. Pentru valorificarea manganului și fierului conținut este necesară purificarea soluției. În acest scop s-a preconizat ca printr-o neutralizare a soluției pînă la un *p*H determinat să se precipite silicea din soluție, urmînd ca după această fază să se treacă la defosforarea soluției. Ca neutralizant a fost ales, din motive economice, laptele de var.

Ca urmare a încercărilor efectuate s-a putut trage concluzia că desilicierea cu lapte de var are loc cu randamente ridicate în toate cazurile studiate. Variația diverșilor parametri — *p*H, durata desilicierii, temperatura de reacție — influențează în mică măsură gradul de desiliciere. Astfel este suficientă neutralizarea soluției pînă la *p*H = 3, timp de 10 min, la 90°C, pentru ca soluția să fie desiliciată în proporție de 97,5%. S-a observat că o dată cu silicea este îndepărtat din soluție și fosforul cu randamente de peste 90%. Astfel devine inutilă o fază separată de îndepărtare a fosforului.

Randamentul de trecere a manganului din soluția de la leșiere în soluția purificată a fost de 97—98%, iar al fierului de 80%.

Randamentul scăzut obținut pentru fier indică o precipitare parțială a acestuia la *p*H-ul respectiv.

Nu s-a observat nici un fel de dificultate la operația de filtrare a precipitatului silicios.

Consumul de var nestins pentru operația de desiliciere a fost de 30 kg/t/minereu.

D. Soluția obținută după purificarea de silice și fosfor conține circa 24—26 g/l Mn; 5—6 g/l Fe; 0,1—0,4 g/l SiO_2 și 0,002—0,03 g/l P.

Valorificarea manganului și a fierului din aceste soluții este posibilă prin mai multe metode, și anume:

1. Electrolizarea soluției de sulfați după o purificare prealabilă de Fe, Ni și Co cu obținerea manganului electrolitic de puritate ridicată, concentrația soluției obținute fiind indicată pentru electroliză.

2. Evaporarea soluțiilor și cristalizarea sub presiune la 180°C cu obținerea cristalelor de sulfat de mangan și fier, ce pot fi descompuse prin calcinare în oxizi de mangan și fier, cu degajare de bioxid de sulf care poate fi, de asemenea, valorificat.

3. Precipitarea manganului și a fierului cu hidroxid de sodiu sau sodă calcinată, obținîndu-se în final un precipitat de oxizi ai metalelor respective ce poate fi utilizat, ca atare în producția de feroaliaje.

În studiul prezentat s-a cercetat numai cea de-a treia cale de valorificare a manganului și fierului, primele două fiind cunoscute pe larg din literatura de specialitate.

Deoarece hidroxidul de sodiu constituie un produs scump și deficitar, precipitarea manganului și a fierului s-a făcut cu o soluție de Na_2CO_3 de concentrație 150 g/l. Reacțiile de precipitare au fost:

$$MnSO_4 + Na_2CO_3 = MnCO_3 + Na_2SO_4 \quad (5)$$
$$FeSO_4 + Na_2CO_3 = FeCO_3 + Na_2SO_4 \quad (6)$$

Carbonatul de fier în prezența aerului se oxidează, obținîndu-se, în final, hidroxid de fier.

După filtrarea și spălarea precipitatului, acesta este uscat și calcinat la o temperatură de 500—600°C cînd se obțin oxizii respectivi. Acesta constituie produsul final al procesului tehnologic prezentat.

În condiții optime de precipitare — *p*H = 8,7; durata precipitării = 15 min.; temperatura = 90°C — se obține după spălare și uscare un produs cu compoziția, %:

Mn = 37—38; Fe = 8—9; SiO_2 = 1—1,5; Al = 2,5—3; Ca = 0,6—1; P = 0,01—0,02; S = 0,2.

În unele încercări concentrația fosforului a fost de 0,0095%.

Consumul de carbonat de sodiu la operația de precipitare a fost de 150 kg sodă calcinată/t minereu.

După elucidarea principalelor faze de prelucrare a minereului de mangan—Sebeș, s-a alcătuit o schemă tehnologică reprezentată în figura 11.

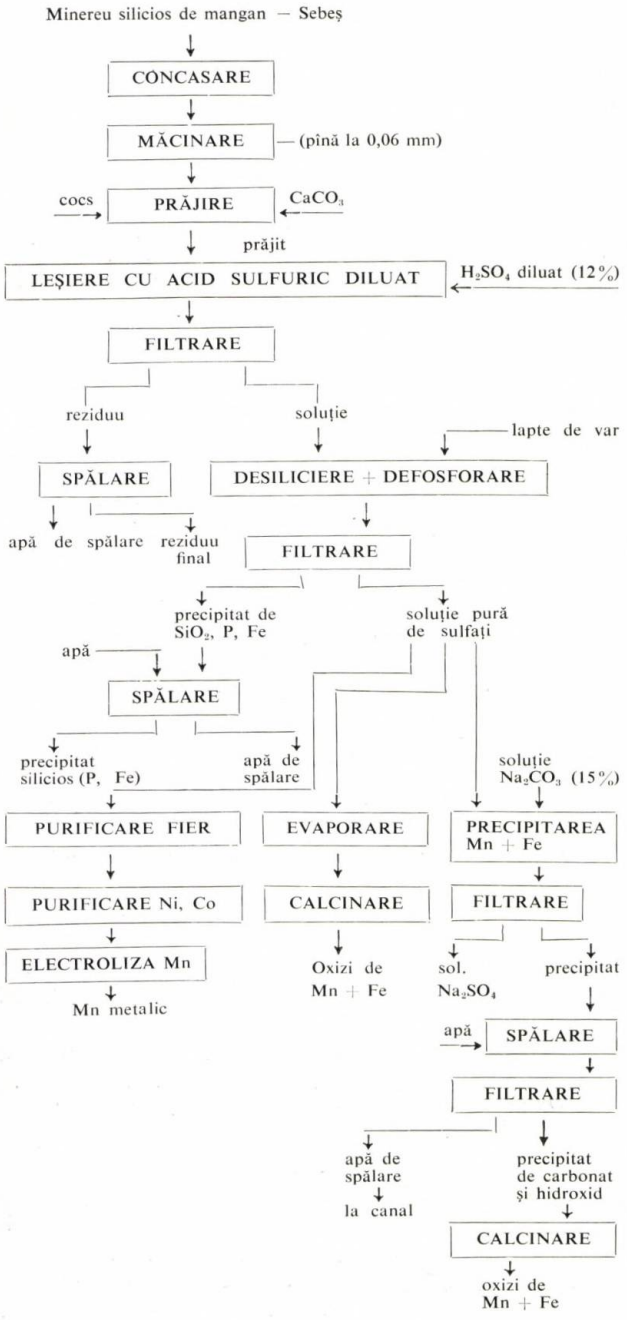


Fig. 11. Schema tehnologică de prelucrare a minereului de mangan—Sebeș.

Randamentele finale pentru mangan și fier la principalele operații ale ciclului sînt cele indicate în figura 12.

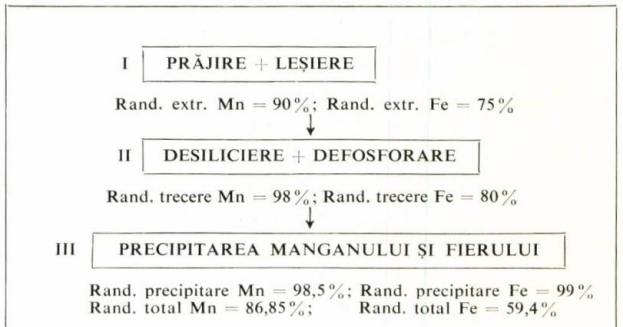


Fig. 12

Concluzii

Studiul efectuat în fază de laborator atît pe linia prăjirii minereului de mangan—Sebeș de tipul silicați și alumosilicați de mangan, cu sulfat de calciu și cocs, cît și a prăjirii cu carbonat de calciu și cocs a arătat posibilitatea descompunerii avansate a silicaților și granaților de mangan.

Înlocuirea sulfatului de calciu cu carbonat de calciu a fost determinată de neajunsul observat la leșiere — degajarea de hidrogen sulfurat.

S-a elaborat o schemă tehnologică de prelucrare a minereurilor silicioase de mangan și fier de la Sebeș, care permite obținerea în final a manganului metalic sau a unui amestec de oxizi de mangan și fier.

Bibliografie

1. * * * Brevet al Republicii Socialiste România nr. dosar 50 928, 1966.
2. Sully, A. N. Mangan, London, Butler Worth, 1955.
3. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minérale, **16**, Masson & Co., Paris, 1960.
4. Dean, R. S. În: Mining Eng., **4**, ian. 1952, p. 55—60.
5. Allen, R. S. În: Chem. Eng. Progr., **50**, nr. 9—13, ian. 1954.
6. Nossen, L. S. În: Ind. Eng. Chem., **43**, nr. 7, iul. 1951, p. 1 695—1 700.
7. Ravitz, S. F. și colab. Amer. Inst. Mining and Met. Eng. Tech. Publ. 2 064; Metals Tech., nr. 1, sept. 1946.
8. Welsch, J. Y. și Peterson, D. W. În: J. Metals, **9**, nr. 6, iun. 1957.
9. * * * În: Chem. Eng. Progr., **53**, nr. 3, mart. 1957, p. 50.
10. Dunay, S. În: Koh. Lapok, nr. 11—12, 1956.
11. * * * Chemie für Labor und Betrieb, nr. 1, 1956, p. 40.
12. Baniel, A. și alții. În: Chim. Ind., nr. 8, 1957.
13. Corey, M. M., Mac Kay și Raymond, W. Brevet de invenție nr. 1185927, Canada.

I. Samoil

UNELE DATE PRIVIND COMPORTAREA CATALIZATORILOR CU VANADIU

Industria de acid sulfuric este în plină dezvoltare în România. În perioada 1955—1965 ritmul mediu de creştere anuală a fost de 20%. Din cele 541 000 t H_2SO_4 produse în 1965, peste 90% s-a realizat prin procedeul contact. În acelaşi an circa 85% din producţie s-a realizat din pirită şi circa 15% din gazele de SO_2 rezultate la metalurgia neferoasă.

După cum se ştie, transformarea gazelor de bioxid de sulf în acid sulfuric se face conform reacţiilor:

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightleftarrows SO_3;$$

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

Viteza reacţiei de oxidare este foarte mică, practic ea nu are loc chiar şi la temperaturi înalte din cauza valorii foarte mari a energiei de activare.

În prezenţa unor catalizatori, viteza de reacţie a bioxidului de sulf cu oxigenul devine foarte mare.

În procesele industriale de fabricare a acidului sulfuric prin metoda de contact, pînă în 1920 s-au folosit aproape exclusiv catalizatori cu platină, iar ulterior s-a răspîndit din ce în ce mai mult folosirea catalizatorilor cu vanadiu, care sînt mai ieftini şi mai rezistenţi faţă de impurităţile conţinute în gaze. În prezent, catalizatorii cu vanadiu au înlocuit practic complet catalizatorii cu platină în industria acidului sulfuric.

Mecanismul reacţiilor chimice în prezenţa unui catalizator cu vanadiu este reprezentat de B. Neumann şi colaboratorii [4] ca fiind dat de următoarele relaţii:

$$2V_2O_5 + 2SO_2 \rightarrow 2VOSO_4 + V_2O_4$$

$$2VOSO_4 \rightarrow V_2O_4 + 2SO_3$$

$$2V_2O_4 + O_2 \rightarrow 2V_2O_5$$

În 1947 Flood şi Kleppa [2] au indicat un mecanism asemănător.

Frazer şi colaboratorii [2] presupun formarea pirosulfatului de potasiu, reacţiile decurgînd în felul următor:

$$K_2S_2O_7 + V_2O_5 + 2SO_2 \rightarrow 2KV(SO_4)_2$$

$$2KV(SO_4)_2 + 2SiO_2 \rightarrow V_2Si_2O_7 + K_2S_2O_7 + 2SO_3$$

$$V_2Si_2O_7 + O_2 \rightarrow V_2O_5 + 2SiO_2$$

Calderbank [2], bazîndu-se pe datele cinetice cît şi pe cele ale chemisorbţiei, stabileşte următorul mecanism:

$SO_2 + 2\,e \rightleftarrows SO_2^{2-}$ chemisorbţie rapidă de ordinul 3
(gaz; centri activi; complex chemisorbit)

$SO_2^{2-} + O_2 \rightarrow SO_3 + O^{2-}$ reacţie lentă de ordinul 2
(gaz; gaz; atom chemisorbit)

$O^{2-} \rightleftarrows 1/2O_2 + 2e$ desorbţie rapidă

Teoriile cele mai recente se bazează pe proprietăţile electronice ale catalizatorilor, comportarea catalizatorului fiind legată de structura electronică a reţelei lui cristaline. Conform acestei teorii, proprietăţile catalitice ale oxizilor metalici adesea se datoresc raportului nestoichiometric dintre ionii din reţea.

Defectele de reţea, datorită nestoichiometriei sau impurităţilor, justifică transferul electronilor de la o substanţă solidă către o moleculă adsorbită şi invers acceptarea de electroni de la o altă moleculă adsorbită.

Teoriile catalizei furnizează date încă insuficiente asupra legăturii dintre compoziţia chimică şi activitate, pentru ca ele să poată servi ca îndreptar la alegerea catalizatorului.

Calitatea unui catalizator de vanadiu folosit pentru oxidarea SO_2 la SO_3 este apreciată în funcţie de activitatea sa catalitică, exprimată prin gradul de transformare realizat cu o anumită cantitate de catalizator, în condiţiile de funcţionare normală a instalaţiilor, respectiv de cantitatea de catalizator necesară producerii unei tone de H_2SO_4 în 24 de ore la un anumit grad de transformare a SO_2 în SO_3.

Gradul de transformare prin contact se numeşte raportul între presiunea parţială a trioxidului de sulf în gazele catalizate şi suma presiunilor parţiale ale trioxidului şi bioxidului de sulf:

$$R = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} + p_{SO_3}}$$

În industrie, uzual se determină prin metoda Reich conţinutul de SO_2 în gazele iniţiale şi în gazele catalizate, gradul de transformare calculîndu-se cu ajutorul formulei:

$$R = \frac{100 \cdot 100\,(a-b)}{a\,(100-1{,}5\,b)}$$

în care:

a reprezintă concentrația SO_2 în gazele proaspete, % vol.;

b — concentrația SO_2 în gazele finale, % vol.

Din studiile întreprinse asupra catalizatorilor cu vanadiu s-a stabilit că vanadiul pur are o mică activitate catalitică în procesul de oxidare a SO_2. Catalizatorii cu vanadiu folosiți la scară industrială conțin V_2O_5 ca substanță activă pe un suport de silice. Ei mai conțin și unul sau mai mulți activatori, de obicei săruri ale metalelor alcaline, în special potasiu.

Catalizatorii cu vanadiu folosiți în industrie au un conținut de V_2O_5 între 5,5 și 8%. Variația conținutului de V_2O_5 între limite destul de largi, după unii autori între 3,7 și 11,8%, nu determină în același timp și o variație esențială asupra activității catalitice, însă un conținut mărit de V_2O_5 în masa catalizatorului asigură menținerea activității la valoarea inițială o perioadă mai îndelungată de timp prin faptul că se compensează pierderile prin volatilizare a V_2O_5, datorită temperaturilor ridicate la care are loc procesul de oxidare și formării de compuși volatili cu impuritățile de As_2O_3, F și Cl din gaze.

Dintre activatori cel mai folosit este potasiul. Cantitatea de activator adăugată în masa de catalizator are o influență mare asupra activității catalitice, care crește proporțional cu valoarea raportului molar $\frac{K_2O}{V_2O_5}$ pînă ce acesta devine egal cu 3,0—3,5. În mod obișnuit se utilizează un raport molar cuprins între 3 și 5.

Masele de catalizator mai conțin și diferite alte substanțe, ca P_2O_5, care are rolul de stabilizator al vanadiului pentavalent, Al_2O_3, care stabilizează suportul de SiO_2 la temperaturi mari etc.

Un alt factor care influențează activitatea catalitică este porozitatea masei de catalizator. Oxidarea bioxidului de sulf în prezența unui catalizator este un proces de cataliză eterogenă care se realizează în mai multe etape consecutive:

— contactul bioxidului de sulf și al oxigenului cu suprafața catalizatorului, fenomen de adsorbție;

— difuziunea moleculelor prin porii catalizatorului, fenomen fizic;

— adsorbția moleculelor gazoase pe centrii activi, fenomen de chemisorbție prin care moleculele adsorbite capătă o energie de activare;

— reacția chimică propriu-zisă între moleculele adsorbite sau între acestea și cele din faza gazoasă;

— desorbția produselor reacției, fenomen chimic de desorbție;

— difuziunea prin pori în sens invers, fenomen fizic;

— difuziunea produselor reacției în faza gazoasă, fenomen fizic.

Pentru ca difuziunea componenților amestecului gazos să se realizeze în mod normal, este necesar ca diametrul porilor să depășească liberul parcurs mijlociu al moleculelor în etapele de contact ale procesului de oxidare (10^{-4} mm). Reglarea corectă a mărimii granulelor și a structurii poroase a catalizatorului determină în mare măsură gradul de transformare și indicele de încărcare.

Tabela 1

CARACTERISTICILE CATALIZATORILOR NOI

Caracteristici	Producător	
	Wolfen	BASF
Compoziție chimică*		
V_2O_5, %	7,6	7,4
K_2O, %	10,3	9,6
SiO_2, %	68,0	68,0
R_2O_3, %	6,0	6,9
CaO, %	0,1	0,4
SO_3 %	9,9	8,1
Caracteristici fizice		
Forma geometrică	cilindrică	cilindrică
Greutate volumetrică, kg/m³**		
granula cu ∅ 4 mm	510	520
granula cu ∅ 6 mm	510	570
granula cu ∅ 7 mm	—	520
granula cu ∅ 8 mm	530	—
Rezistența mecanică la sfărîmare, kg/granulă***		
granula cu ∅ 4 mm	4	7
granula cu ∅ 6 mm	8	10,5
granula cu ∅ 7 mm	—	10
granula cu ∅ 8 mm	14	—

* Metodele de analiză folosite sînt cele descrise în [8].
** Prin cîntărire într-un cilindru gradat de 1 000 cm³ după ușoară tasare.
*** Media a 10 determinări, din care cinci pe înălțime și cinci pe diametrul granulei.

Reglarea porozității se face în procesul de preparare a masei de catalizator prin alegerea granulometriei suportului, adaosul de substanțe combustibile și volatile, temperatura de calcinare etc.

Întreprinderile producătoare de catalizatori cu vanadiu sînt relativ numeroase, cu toate acestea fabricile de acid sulfuric din țara noastră au folosit în ultimii ani numai catalizatori de la Wolfen și BASF.

În tabela 1 se dau caracteristicile acestor catalizatori.

După cum se vede, compoziția chimică și chiar caracteristicile fizice ale celor două tipuri de catalizator, Wolfen și BASF, sînt asemănătoare și nu pot constitui un criteriu de diferențiere calitativă.

Performanțele obținute cu un catalizator depind și de alți factori, în afara proprietăților catalizatorului, ca de exemplu:

— caracteristicile constructive ale sobei de contact, cum ar fi numărul de straturi;

— modul de repartizare a catalizatorului pe straturi;

— regimul de temperaturi în fiecare strat;

— viteza de trecere a gazelor prin straturi;

— timpul de contact;

— compoziția amestecului gazos.

Parte din factorii menționați (temperatura, compoziția gazelor, constanta vitezei de reacție) intră în expresia ecuației cinetice a catalizatorului considerat pe baza căreia se determină caracteristicile sobei de contact, cantitatea de catalizator necesară și repartizarea pe straturi. Realizarea parametrilor optimi caracteristici fiecărui catalizator în parte condiționează obținerea unor performanțe optime.

Sobele de contact folosite în România sînt de diferite tipuri și nu întotdeauna sînt echipate cu catalizatorul pentru care au fost proiectate.

În figurile 1—5 se dau schemele agregatelor de contact folosite în România în anul 1965. După cum se vede sînt în funcțiune atît soba de contact de tip mai vechi, cu țevi interioare, concepute înainte de 1940, cît și tipuri mai noi concepute unele chiar după 1960, cum este soba Lurgi, tipul modificat. Trebuie menționat însă că importanța sobelor vechi scade continuu, producția obținută pe sobele cu țevi reprezentînd numai 15% din totalul producției de acid sulfuric de contact realizată în 1965.

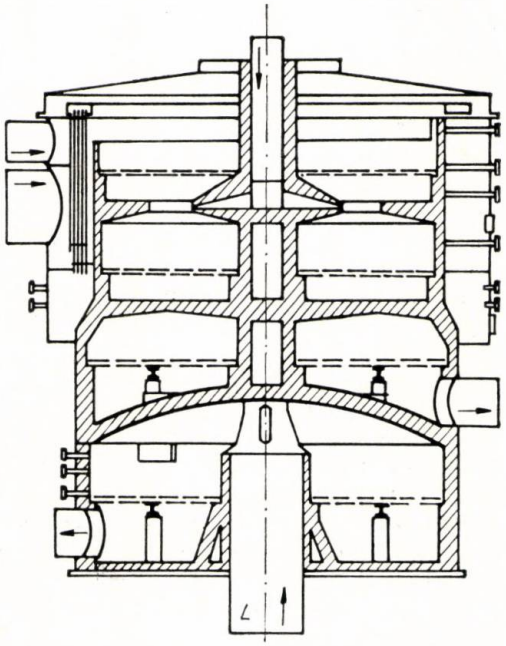


Fig. 1. Sobă de contact Lurgi.

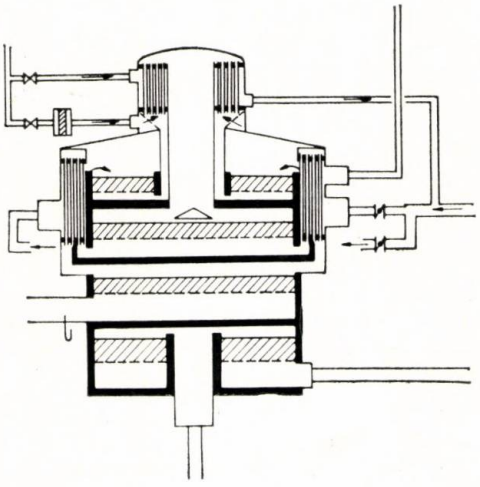


Fig. 2. Sobă de contact Lurgi modificată.

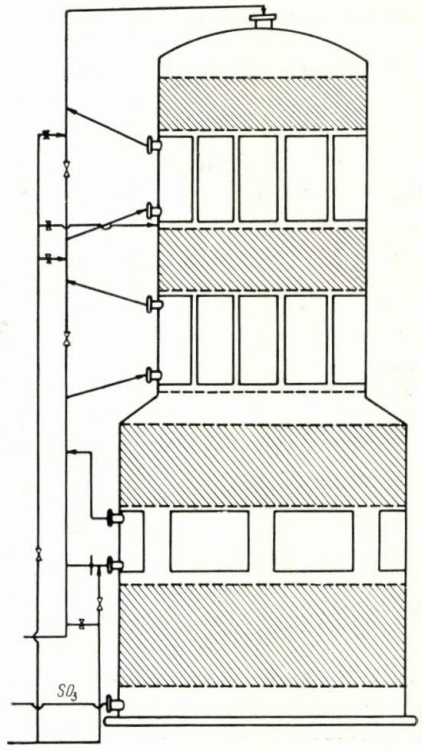


Fig. 3. Sobă de contact Ghiprochim.

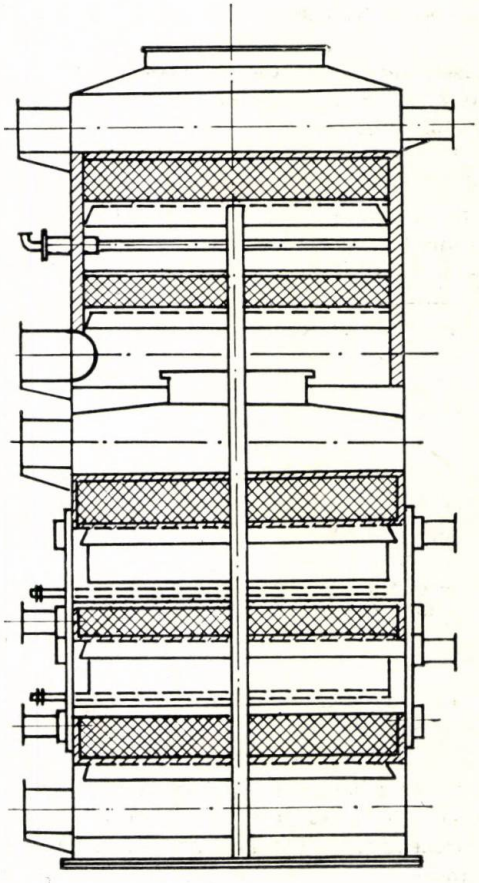


Fig. 4. Sobă de contact Chemiebau dr. Zieren.

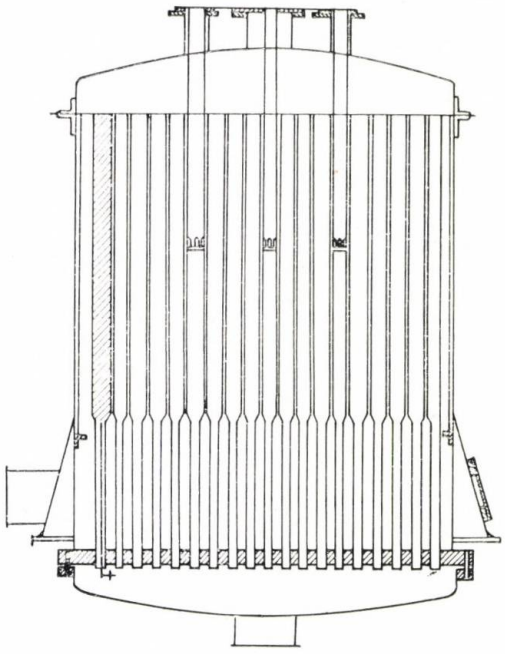


Fig. 5. Sobă de contact cu țevi interioare.

În tabela 2 se dau unele caracteristici așa cum au fost prevăzute în proiectele instalațiilor.

De data aceasta se observă o diferență calitativă între catalizatori. Astfel, proiectele au prevăzut 200 l catalizator BASF pentru a produce o tonă H_2SO_4 în 24 de ore la un grad de transformare prin contact de 98%, în timp ce în cazul catalizatorului Wolfen s-a prevăzut 0,300 m³ pe tona H_2SO_4 în 24 de ore la un grad de transformare prin contact de 97%.

Desigur că, pe lîngă calitatea catalizatorului, un rol important îl au și ceilalți factori menționați, din care cauză o comparație justă se poate face numai dacă s-ar folosi sobe de contact absolut identice. Acest lucru reiese și din datele cuprinse în tabela 3 în care se dau realizările din anul 1965.

Se poate observa că același catalizator folosit în instalații și condiții tehnologice similare, însă în sobe de contact de construcție diferită, a dat rezultate diferite în ceea ce privește gradul de transformare prin contact. Astfel, la Turnu Măgurele s-a atins un grad de transformare de 98,2%, în timp ce la Năvodari, linia 2, nu s-a putut depăși 97,4% cu catalizator de aceeași proveniență și caracteristici. Rezultatul diferit se explică prin faptul că soba de contact de la Năvodari nu realizează un amestec optim al gazelor reci injectate între stratul 1 și 2 cu gazele calde trecute prin stratul 1 și, în consecință, nu se poate asigura o temperatură omogenă la intrarea în stratul 2. Pentru eliminarea acestei deficiențe firma Lurgi a modificat proiectul sobei de contact prin montarea unui schimbător de căldură exterior, care servește la omogenizarea amestecului de gaze reci cu cele calde și la reglarea temperaturii gazelor care intră în stratul 2. La Turnu Măgurele s-a montat soba astfel modificată, care a dat rezultate mai bune.

Datele cuprinse în tabelele 2 și 3 arată, de asemenea, și diferențe mari între instalații în ceea ce privește capacitatea sobelor de contact și gradul de utilizare a capacităților respective. Capacitatea sobelor variază de la 14 la 310 t H_2SO_4/24 ore/sobă. Instalațiile noi sînt prevăzute numai cu sobe de capacitate mare.

Gradul de utilizare a capacității proiectate variază de la 100 la 165%; trebuie menționat însă că soba de contact de la U. C. M. Copșa Mică a fost modificată pentru a face posibilă creșterea capacității de producție.

Datele privind viteza gazelor și timpul de contact din tabela 4 confirmă solicitarea mai mare la care sînt supuse sobele de la Copșa Mică și Năvodari, linia 1,

Tabela 2

PREVEDERILE PROIECTELOR

Tipul sobei de contact	Catalizatorul prevăzut	Cantitatea de catalizator, m³/sobă	Capacitatea de producție, t H_2SO_4/24 h/sobă	m³ catalizator pe t H_2SO_4 în 24 ore	Gradul de transformare prin contact, %
Lurgi	BASF	60	300	0,200	98
Lurgi modificat	BASF	60	300	0,200	98
Ghiprochim	AETS	22,5	70	0,320	96,5—97
Chemiebau dr. Zieren	Wolfen	15	50	0,300	97
Cu țevi interioare	Wolfen	3,75	14	0,270	97

Tabela 3

REALIZAT ÎN 1965

Instalația	Tipul sobei de contact	Catalizatorul folosit	Cantitatea de catalizator, m³/sobă	Producția medie realizată, t H_2SO_4/24 h/sobă	m³ catalizator pe t H_2SO_4 în 24 ore	Gradul de utilizare a capacității de producție proiectate, %	Gradul de transformare prin contact maxim realizat de la punerea în funcțiune, % mediu în 24 ore
Turnu Măgurele	Lurgi modificat	BASF	60	310	0,194	103	98,2
Năvodari, linia 2	Lurgi	BASF	60	310	0,194	103	97,4
Năvodari, linia 1	Ghiprochim	Wolfen	22,5	85	0,264	121	97,0
Copșa Mică	Chemiebau dr. Zieren	Wolfen	21,66	82,5	0,262	165	97,0
Valea Călugărească	Cu țevi interioare	Wolfen	3,75	15	0,250	107	94,0
Cîmpina	Cu țevi interioare	Wolfen	3,75	14	0,270	100	96,5
Baia Mare	Cu țevi interioare	Wolfen	3,75	14	0,270	100	96,5

Tabela 4

VITEZA GAZELOR ŞI TIMPUL DE CONTACT

Instalaţia	Prevederile proiectelor				Realizat în 1965			
	viteza liniară medie		timpul de contact		viteza liniară medie		timpul de contact	
	fictivă, Nm^3/s	reală, m/s	fictiv, s	real, s	fictivă, Nm^3/s	reală, m/s	fictiv, s	real, s
Turnu Măgurele	0,30	0,90	5,40	2,10	0,30	0,90	5,40	2,10
Năvodari, linia 2	0,30	0,90	5,40	2,10	0,30	0,90	5,40	2,10
Năvodari, linia 1	0,27	0,83	6,85	2,30	0,33	1,00	5,70	1,88
Copşa Mică	0,25	0,70	5,80	2,10	0,40	1,10	5,10	1,83
Valea Călugărească	0,24	0,70	7,15	2,50	0,26	0,74	7,70	2,70
Cîmpina	0,24	0,70	7,15	2,50	0,24	0,70	7,15	2,50
Baia Mare	0,24	0,70	7,15	2,50	0,24	0,70	7,15	2,50

unde se realizează vitezele cele mai mari şi timpii de contact cei mai mici. Totuşi, realizările acestor instalaţii se înscriu în limitele normale date în literatura de specialitate.

Viteza liniară medie fictivă s-a determinat prin raportarea debitului de gaze calculat pentru 0°C şi 760 mm Hg la secţiunea medie a aparatului de contact în zona de încărcare cu masa catalitică, adică:

$$W_0 = \frac{V_0}{S_m}$$

în care:

V_0 este volumul gazelor la 0°C şi 760 mm Hg trecute prin soba de contact pe secundă;

S_m — secţiunea interioară medie a sobei de contact în zona ocupată de catalizator, m^2.

Viteza liniară medie reală s-a determinat în acelaşi mod, însă prin introducerea în calcul a volumului de gaze calculat pentru temperatura medie din soba de contact.

Timpul de contact fictiv şi real s-a determinat prin raportarea înălţimii totale a straturilor de catalizator, în m, la viteza liniară medie fictivă şi reală:

$$t = \frac{H}{W}$$

Influenţa parametrilor tehnologici reiese şi din datele cuprinse în tabela 5, în care se redau concentraţiile de SO_2 în gaze, optime şi realizate în 1965, precum şi gradul de transformare prin contact realizat în 1965. Concentraţia optimă s-a determinat pe cale experimentală în instalaţiile industriale.

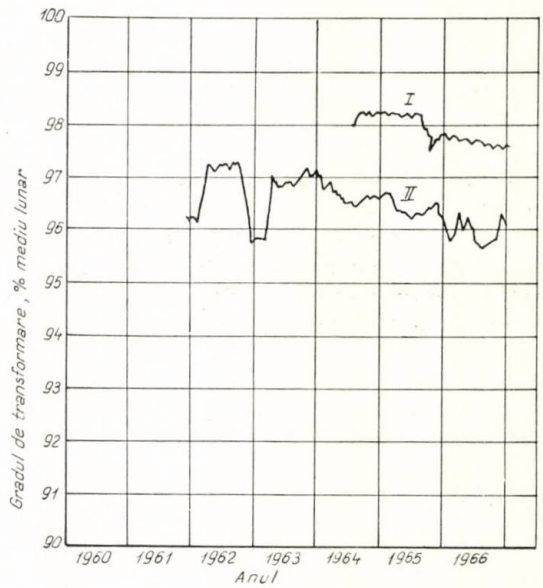


Fig. 6. Variaţia gradului de transformare în timp la: *I* — C.I.C.-Turnu Măgurele; *II* — U.S.A.S.-Năvodari, linia 2.

Se remarcă o variaţie în limite largi a concentraţiei gazelor de SO_2, ceea ce influenţează defavorabil regimul termic şi gradul de transformare.

Pentru o mai bună apreciere, în figura 6 s-a reprezentat grafic evoluţia în timp a gradului de transformare prin contact la C.I.C.-Turnu Măgurele, U.S.A.S.-Năvodari, linia 2, instalaţii care utilizează catalizator BASF.

Scăderea lentă sau bruscă a gradului de transformare este fie o consecinţă a micşorării normale a activităţii catalizatorului, fie urmarea unor defecţiuni tehnice ale instalaţiilor sau a unor deficienţe tehnologice.

Tabela 5

CONCENTRAŢIA GAZELOR ŞI GRADUL DE TRANSFORMARE

Instalaţia	Materia primă folosită	Concentraţia optimă a gazelor, % SO_2	Realizat 1965	
			concentraţia gazelor, % SO_2	gradul de transformare prin contact, %
Turnu Măgurele	pirită	6,7	6,6—7,2	97,8—98,2
Năvodari, linia 2	pirită	6,4	6,6—7,3	96,5—97,2
Năvodari, linia 1	pirită	6,8	6,3—7,2	95,5—96,5
Copşa Mică	pirită + concentrat zincos	6,0	6,0—7,0	92,0—96,0
Valea Călugărească	pirită	6,5	6,0—6,4	91,0—93,0
Cîmpina	pirită	6,5	6,0—7,0	92,0—95,0
Baia Mare	pirită + concentrat cupros	6,5	6,0—7,0	93,0—95,0

Astfel, la Turnu Măgurele gradul de transformare a scăzut în trimestrul IV 1965 de la 98,2 la 97,8% în urma unor variații de debite și a opririi neprevăzute a sobelor de contact cauzate de spargerea repetată a serpentinelor recuperatoarelor de căldură.

Consecințele nefavorabile ale opririi accidentale a sobelor de contact au ieșit în evidență mai pregnant la linia 2 de la Năvodari, unde randamentul de conversie a scăzut brusc în noiembrie 1962 în urma spargerii țevilor unuia dintre schimbătoarele de căldură ale agregatului de contact. A fost necesară oprirea instalației pe un ger de —20°C pentru izolarea schimbătorului de căldură defectat prin montarea unei conducte de ocolire. La repornire s-a constatat că rezistența straturilor de catalizator la trecerea curentului de gaze a crescut foarte mult, devenind necesară oprirea instalației și cernerea catalizatorului, cu care ocazie s-a observat că pe stratul 1 s-a depus o cantitate mare de «zunder», iar granulele din stratul 1 și 4 s-au acoperit cu un strat fin de sulfat de fier care s-a format din cauza condensării acidului sulfuric pe părțile metalice neprotejate ale aparatului de contact și s-au desprins în urma variațiilor mari de temperatură la care au fost supuși pereții conductelor și ai aparatelor.

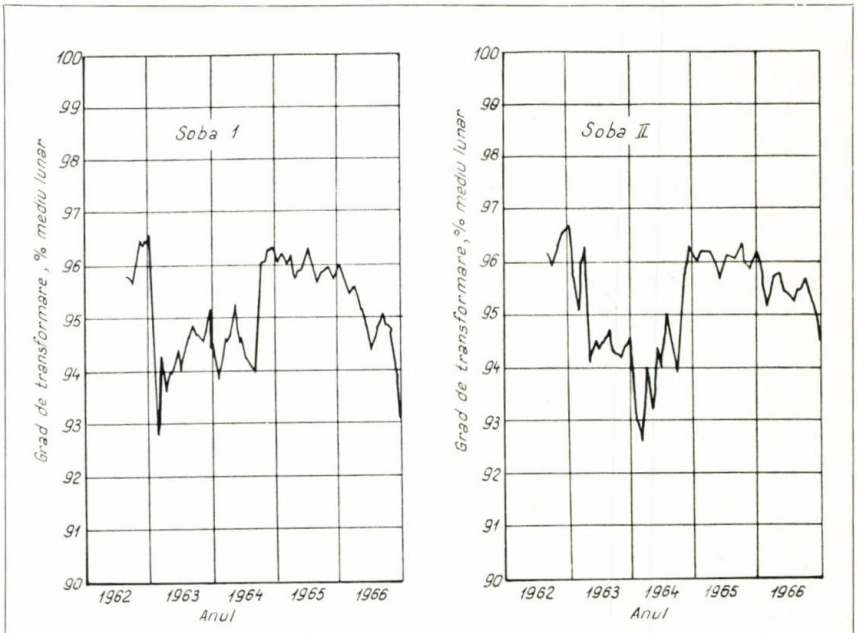


Fig. 7. Variația gradului de transformare în timp la U.S.A.S.-Năvodari, linia 1.

După repornirea sobei cu catalizator cernut gradul de transformare prin contact a revenit aproape de valorile anterioare accidentului fără a le mai putea egala.

Diagramele din figura 6 arată și o scădere a activității catalitice, ca urmare a uzurii catalizatorului, independentă de defecțiunile tehnice sau tehnologice.

Astfel, gradul de transformare a scăzut spre sfîrșitul anului 1966, la C.I.C.-Turnu Măgurele, la circa 97,6%, iar la U.S.A.S.-Năvodari linia 2 la circa 96,0%.

În figura 7 se arată evoluția gradului de transformare la U.S.A.S.-Năvodari linia 1, care utilizează catalizator Wolfen începînd din 1963.

Valorile scăzute realizate la ambele sobe de contact în perioada 1963—1964 se explică prin corodarea țevilor schimbătoarelor de căldură. După repararea acestora, la sfîrșitul anului 1964 gradul de transformare a crescut la 96,0—96,5%, valori medii lunare, atingîndu-se valori medii zilnice de peste 97,0%.

Diagramele din figura 7 arată și scăderea lentă a gradului de transformare în perioada 1964—1966, datorită probabil scăderii activității catalizatorului.

Referitor la durata de funcționare a catalizatorilor cu vanadiu, datele din literatura de specialitate nu sînt concordante. Astfel, Werner W. Duecker și James R. West [2] afirmă că în instalațiile care prelucrează bioxidul de sulf purificat obținut prin prăjirea sulfurilor metalice, catalizatorul cu vanadiu va avea o durată de serviciu lungă (20 ani și mai mult) dacă nu este deteriorat prin supraîncărcare sau prin contact cu picături de acid sau condens.

Alți autori arată că înlocuirea anuală a catalizatorului de vanadiu reprezintă circa 6% din cantitatea totală aflată în uz, ceea ce corespunde unei durate medii de funcționare de 17 ani. P. Pacquiez [3] consideră că o masă de contact trebuie să se comporte bine timp de cel puțin 7—8 ani.

Tabela 6

CARACTERISTICILE CATALIZATORULUI WOLFEN UZAT

	După 5 ani de funcționare la Valea Călugărească	După 3 ani de funcționare la Năvodari, linia 1			
		stratul			
		1	2	3	4
V_2O_5, %	3,0	5,82	6,27	6,37	6,18
K_2O, %	10,7				
SiO_2, %	68,36				
Fe_2O_3, %	5,70				
Al_2O_3, %	6,40				
CaO, %	1,20				
SO_3, %	22,80				
Greutate volumetrică, kg/m³					
granula cu ∅ 6 mm	630	670	720	740	750
granula cu ∅ 10 mm	530	—	—	—	—
Rezistență mecanică la sfărîmare, kg/granulă:					
granula cu ∅ 6 mm	4,5				
granula cu ∅ 10 mm	6,0				

Informațiile conținute în ofertele firmelor de specialitate dau o durată de funcționare de 10 ani fără modificarea sensibilă a activității catalitice.

Rezultatele obținute cu catalizatorii Wolfen și BASF folosiți în instalațiile de acid sulfuric din România sînt încă insuficiente pentru a trage o concluzie definitivă în ceea ce privește durata de funcționare. Catalizatorul Wolfen este folosit pe scară largă de aproximativ 10 ani, iar catalizatorul BASF a început să fie folosit abia în 1961.

Din experiența de pînă acum s-a constatat că pentru catalizatorul Wolfen, în condițiile existente în instalațiile în care s-a folosit în România, durata de funcționare este de 4—5 ani, perioadă după care catalizatorul trebuie înlocuit. Au fost cazuri cînd pe stratul 1 și 2 a fost necesară înlocuirea chiar după 3 ani, de exemplu la U.C.M.-Copșa Mică.

În tabela 6 se dă analiza catalizatorului Wolfen după 3 ani de funcționare în soba de contact cu straturi la Năvodari linia 1 și a catalizatorului Wolfen uzat după 5 ani de funcționare în soba de contact cu țevi interioare la Valea Călugărească.

În cazul catalizatorului BASF perioada relativ scurtă de utilizare în România nu permite să se facă aprecieri, deoarece după 5 ani catalizatorul nu a fost încă înlocuit. Cu toate acestea analiza catalizatorului folosit 5 ani la Năvodari linia 2, redată în tabela 7, arată că și în acest caz uzura, contrar așteptărilor, a fost mai pronunțată, în special pe stratul 1 și 2.

Trebuie menționat că condițiile de funcționare nu au fost cele mai bune, din cauza unor deficiențe ale instalației, ca de exemplu antrenarea de picături de acid sulfuric din uscător și insuficienta protejare anticorosivă a unor părți din grupul contact, ceea ce, după cum s-a arătat, a provocat coroziuni și formarea de sulfat de fier care s-a depus pe catalizator. Din motivele acestea în cei 5 ani de serviciu au fost necesare cernerea și completarea catalizatorului în 1963 cu 3,2 m^3 și în 1966 cu 3,8 m^3.

În afară de creșterea conținutului de Fe_2O_3, ca urmare a coroziunilor provocate de conținutul ridicat de H_2SO_4 și H_2O în gazele alimentate în agregatul de

Tabela 7

CARACTERISTICILE CATALIZATORULUI BASF DUPĂ 5 ANI DE FUNCȚIONARE LA NĂVODARI, LINIA 2

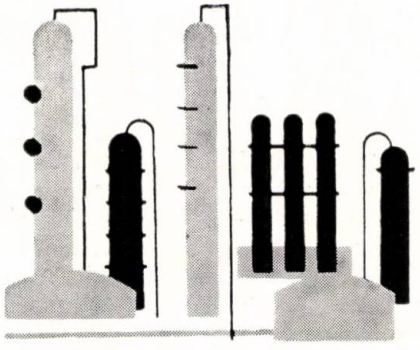
	Stratul			
	1	2	3	4
V_2O_5, %	4,19	4,35	7,3	9,2
Diametrul granulei, mm	6	6	7	4
Greutatea volumetrică, kg/m^3	670	630	640	650
Rezistența mecanică la sfărîmare, kg/granulă	5,5	4,5	9,6	5,4

contact, analizele arată și o micșorare pronunțată a conținutului de V_2O_5. Vor trebui cercetate cauzele care au determinat volatilizarea vanadiului într-un ritm accelerat de 0,002 kg V_2O_5 pe tona de H_2SO_4 produs.

În concluzie, se poate arăta că catalizatorii cu vanadiu folosiți în ultimii ani în instalațiile de acid sulfuric din România au dat rezultate bune în ceea ce privește productivitatea (gradul de încărcare) atunci cînd s-au asigurat condițiile optime de exploatare. Este necesară studierea în continuare a factorilor care influențează exploatarea acestor catalizatori, stabilirea relațiilor dintre activitate, productivitate și parametrii tehnologici ai procesului și ai instalației.

Bibliografie

1. Malin, K. M., Arkin, N. L., Boreskov, G. K. și Slinko, H. M. Tehnologia acidului sulfuric, București, Editura tehnică, 1953.
2. Werner, W. Duecker și James, R. West. The manufacture of sulfuric acid, New York, 1959.
3. Pacquiez, S. Evolution de la fabrication de l'acide sulfuric pendant les trente dernières années. În: L'industrie Chimique le phosphate, mart. 1960, noiemb. 1960, ian. 1963, febr. 1963.
4. Waeser, B. Die Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig, 1961.
5. Calistru, C. și Curievici, I. Tehnologii moderne în industria acidului sulfuric. Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, 1965.
6. Ciobanu, T. Catalizator cu vanadiu P.A.V. Dizertație — Institutul politehnic « Gheorghe Gheorghiu-Dej », București, 1965.
7. Samoil, I. Sobă de contact modificată la o fabrică de acid sulfuric. În: Rev. Chim., nr. 2, febr. 1961.
8. Kalman, F. N., Boutkus, E. B. și Oserovici, R. H. Metodele de analiză necesare la controlul fabricației acidului sulfuric și a îngrășămintelor fosfatice, Moscova, 1963.



A. Constantinescu și Gh. Petrescu

COROZIUNEA ȘI METODE DE COMBATERE A EI

Întreaga lume este preocupată de determinarea cauzelor coroziunii care se manifestă sub aspecte foarte variate, atacînd clădiri, instalații, rezervoare, șine de tren și tramvaie, conducte subterane etc., producînd pagube mari provenite din valoarea obiectelor atacate, precum și din valoarea produselor pierdute ca efect al opririi lor.

Această preocupare se manifestă prin organizarea de institute, laboratoare centrale, prin activitatea dusă în centrele de studii și cercetări ale academiilor, în învățămîntul superior, ca și în institute departamentale și în firme diverse. Se țin congrese, simpozioane, conferințe, cursuri și se specializează personal de toate categoriile.

Se desfășoară o muncă deosebită pentru găsirea de aliaje metalice, înlocuitori ai metalelor, cu rezistență mare la mediile corosive, în special materiale plastice, pelicule protectoare, chituri și adezivi, inhibitori de coroziune etc.

În țara noastră, coroziunea și metodele de combatere a ei constituie una dintre preocupările conducerii de partid și de stat. S-au format unități de cercetări și studii teoretice și fundamentale și o rețea de laboratoare pentru studierea celor mai eficace metode de combatere a coroziunii, întreprinderi pentru producția de materiale anticorosive, precum și ateliere specializate în lucrări de protecții anticorosive.

În cadrul Academiei Republicii Socialiste România a luat ființă o comisie de coroziune care studiază și face propuneri privind evidența și inventarierea aspectelor de coroziune, mobilizînd cadrele de specialitate pentru găsirea celor mai bune metode de combatere.

Prin Revista de Chimie se propune să se analizeze în continuare aspectele practice de combatere a coroziunii, legate de exploatarea instalațiilor, a cercetărilor și a producției de materiale aniticorosive și a efectelor lor, să se generalizeze metodele dovedite eficace și să se mobilizeze toate eforturile pentru găsirea soluțiilor cu efectele cele mai pozitive.

Varietatea foarte mare sub care apare coroziunea și pierderile mari cauzate de efectele ei pun în atenția tuturor țărilor industriale și în curs de industrializare problema studierii științifice a cauzelor și a legilor coroziunii, precum și găsirea metodelor celor mai eficace de combatere.

Fenomenele de coroziune apar sub cele mai diverse aspecte și se produc în medii variate (în atmosferă, în apă, în sol, într-o diversitate mare de medii nocive), atacînd construcțiile, instalațiile industriale, conductele subterane și aeriene, liniile pentru transportul curentului electric etc. Se cunosc deopotrivă efectele chimice, electrochimice și efectele de biocoroziune, contra cărora se luptă cu aceeași greutate.

Metalele sînt cele mai expuse efectului de coroziune, ceea ce are ca efect transformarea unei cantități însemnate de metale în materiale inutilizabile sau în produse din care nu mai pot fi recuperate. Valoarea acestor pierderi reprezintă, în afară de valoarea matalului ca atare, și valoarea prelucrării lui în diversele utilaje, aparate și instalații, la care trebuie să se țină seama și de pierderile mari cauzate de oprirea instalațiilor, precum și de pierderile de produse prin neetanșările provocate de coroziune etc. Acest aspect devine din ce în ce mai important datorită faptului că noile instalații care se construiesc sînt în majoritate de capacități foarte mari, iar opririle neprevăzute de numai cîteva ore pot duce la pierderi greu de recuperat și la valori mari.

Semnificative sînt cifrele menționate de unii specialiști în ceea ce privește pierderile provocate de coroziune, în diferite domenii de activitate industrială. S-a calculat că la fiecare 1 000 km parcurși, un automobil de mărime mijlocie suferă degradări provocate de coroziune evaluate la 5 dolari, iar cheltuielile pentru repararea defecțiunilor apărute din cauza coroziunii într-o fermă reprezintă 25% din totalul cheltuielilor [1].

Costul anual al coroziunii în întreaga lume a fost apreciat de experți la suma de 30 miliarde dolari, iar pierderea de metal la 10—15% din producția de oțel [1—2].

S-a determinat că prin aplicarea metodelor anticorosive eficace la o conductă metalică îngropată pentru transportul produselor petroliere, în lungime de 365 km, se realizează o economie de 3 700 t de oțel, obținută prin prelungirea duratei de funcționare a conductei [1].

O evaluare a pierderilor produse de coroziune în țara noastră nu poate fi încă făcută, deoarece nu există o evidență a acestora, însă în diferite sectoare industriale și mai frecvent în cel chimic se manifestă fenomene de coroziune uneori într-un grad foarte accentuat, care duc la opriri de instalații pe perioade mai mult sau mai puțin îndelungate pînă la repararea sau înlocuirea completă a pieselor deteriorate.

Acțiunea de combatere a coroziunii se impune mai ales prin faptul că industria are nevoie din ce în ce mai mult de metale, iar rezervele sînt limitate.

Pentru înlăturarea pierderilor provocate de coroziune, în întreaga lume se depun eforturi susținute pentru găsirea celei mai adecvate organizări și a celor mai potrivite materiale și procedee optime de combatere a coroziunii.

Diverse institute specializate, centre de studii și cercetări ale academiilor de științe, ale învățămîntului tehnic superior și ale industriei studiază teoretic și practic combaterea coroziunii, stabilesc metode de inventariere și depistare a coroziunii, determină comportarea diverselor aliaje și materiale de protecție în medii agresive, studiază efectele de protecție cu ajutorul inhibitorilor de coroziune etc. Pe plan mondial se organizează congrese, simpozioane și

cursuri de specializare. S-au înființat asociații de coroziune internaționale și în diferite țări, se tipăresc o serie de reviste și publicații de specialitate.

O grijă deosebită se acordă pe plan mondial pregătirii cadrelor în acest domeniu. În universități și institute tehnice se formează permanent cadre specializate în domeniul combaterii coroziunii, ingineri, tehnicieni și muncitori.

Dezvoltarea tehnicii actuale în toate domeniile, ca cel al sintezelor chimice la presiuni și temperaturi ridicate, în metalurgie, aviație, tehnica rachetelor etc., se datorește în mare măsură studiilor de coroziune efectuate pentru elaborarea de aliaje metalice rezistente la presiuni și temperaturi înalte în prezența substanțelor chimice foarte agresive. Oțelurile inoxidabile au căpătat un rol din ce în ce mai important în ramurile tehnice, inclusiv în tehnica nucleară, de asemenea aliajele de titan, niobiu, tantal și zirconiu [3, 4, 5].

Cercetările au arătat că aliajele pe bază de fier cu cîteva zecimi de procente de metale mai nobile prezintă o rezistență remarcabilă la agenții atmosferici, fiind utilizate pe scară largă la construcțiile metalice supuse coroziunii atmosferice.

În domeniul metalelor ușoare s-au obținut aliaje de aluminiu foarte rezistente la coroziune, care au contribuit în mod substanțial la dezvoltarea industriei aeronautice [6].

Rezultate valoroase au fost obținute în domeniul combaterii coroziunii provocată de acțiunea microorganismelor asupra metalelor. Cercetările efectuate în această direcție au dus la lămurirea mecanismelor de acționare a bacteriilor asupra metalelor și la selecționarea unor produse cu proprietăți bactericide, care adăugate în cantități mici de ordinul milionimilor în mediul de dezvoltare a acestora, opresc în întregime coroziunea bacteriană a instalației respective. Astfel au fost elaborate metode de laborator pentru depistarea biocoroziunii, medii de cultură a bacteriilor și metode pentru stabilirea eficacității bactericide a diverselor produse chimice [8].

Protecția betonului împotriva acțiunii distructive a substanțelor chimice agresive constituie de foarte mult timp o preocupare a cercetătorilor. În prezent, pe plan mondial, există colective puternice de cercetare, a căror atenție este îndreptată spre elaborarea de betoane cît mai rezistente la diversele medii agresive. Ca rezultat al studiilor întreprinse pe această linie s-au obținut betoane cu diverși îngredienți anorganici sau cu adaosuri de polimeri sub formă de particule fine, care prezintă rezistențe mărite față de betonul obișnuit la mediile chimice agresive de concentrație nu prea ridicată și la temperaturi obișnuite. S-au elaborat, de asemenea, procedee de tratare chimică a suprafeței betonului care-i măresc substanțial rezistența chimică la medii agresive. În mod obișnuit se practică protecția suprafețelor de beton contra acțiunii mediilor corosive cu ajutorul lacurilor, vopselelor, foliilor de elastomeri sau materiale plastice, rășinilor sintetice armate cu sticlă, prin impregnare cu gudroane sau placare cu plăci antiacide etc. [7].

Pe plan mondial, pentru combaterea coroziunii se folosesc diverse metode în funcție de natura agentului corosiv și de condițiile de lucru. Aceste metode pot fi împărțite în 5 mari categorii, și anume:

a) alegerea materialului de construcție a utilajelor;

b) micșorarea agresivității mediului corosiv;

c) aplicarea protecției electrochimice;

d) izolarea utilajelor de mediul corosiv prin aplicarea de straturi de protecție;

e) exploatarea rațională a instalațiilor.

În general, nu este suficientă aplicarea unei singure metode pentru combaterea coroziunii la instalații și de aceea se aplică 2—3 sau chiar mai multe metode pentru a obține o protecție eficace [9].

Alegerea materialului de construcție se face în mod obișnuit pe baza datelor culese din tabelele de rezistență la medii chimice a materialelor, din monografii sau periodice de specialitate, după care se verifică în laborator rezistența acestuia la mediul respectiv. De obicei, se aleg mai multe materiale pentru același utilaj și se determină în laborator, în condiții cît mai apropiate de cele din exploatare, materialul care prezintă rezistența cea mai bună. Din materialul ales se confecționează apoi utilajul la scară-pilot și se urmărește comportarea acestuia în condițiile respective de exploatare. În cazul în care materialul a prezentat suficiente garanții de rezistență la această încercare, se trece apoi la construirea instalației industriale.

Micșorarea agresivității mediului se face fie prin adăugarea de substanțe chimice care atenuează efectul corosiv al mediului, fie prin modificarea și adaptarea procesului tehnologic la materialele de construcție existente. În mod obișnuit se folosesc substanțe care consumă oxigenul dizolvat sau se aplică procedee pentru îndepărtarea fizică a oxigenului, precum și substanțe cu proprietăți de inhibare a coroziunii. Utilizarea inhibitorilor de coroziune a dus la reducerea importantă a coroziunii și implicit a pierderilor de metal în instalații din industria chimică, la sonde de țiței și gaze, la automobile, la depozitarea profilelor metalice etc. [10, 11].

Metodele electrochimice cunoscute sub denumirea de protecție anodică și catodică se folosesc pe scară largă pentru protecția contra coroziunii metalelor în medii conductibile. Astfel este cunoscută protecția catodică a conductelor subterane pentru transportul produselor petroliere și a gazelor naturale, a părților metalice ale vapoarelor, rezervoarelor metalice, a sondelor de țiței și gaze etc. În ultimul timp se aplică protecția anodică a utilajelor confecționate din oțeluri inoxidabile în medii de acid sulfuric, fosforic, alcalii etc. [9, 10].

În multe cazuri, pentru rezolvarea unor probleme de coroziune se recurge la acoperirea suprafețelor utilajelor care vin în contact cu mediile corosive, cu straturi rezistente, de natură organică sau anorganică sau prin aplicarea acestor două. Dintre acestea pe scară largă se folosesc acoperirea cu metale mai rezistente depuse sub formă de pelicule sau foi subțiri, emailarea, placarea cu materiale anorganice, precum și protecția cu ajutorul lacurilor, vopselelor, foliilor de elastomeri sau materiale plastice sau căptușirea cu rășini sintetice armate etc. [12, 13, 14].

Multe produse nemetalice, în special cele de natură organică, prin rezistența lor la coroziune întrec cele mai bune aliaje metalice inoxidabile, însă din cauza rezistenței lor mecanice insuficiente domeniul lor de aplicare rămîne totuși limitat.

La unele instalații s-au rezolvat probleme de coroziune accentuată prin înlocuirea pieselor metalice cu piese confecționate din materiale plastice sau din poliesteri armați cu fibre de sticlă.

Comportarea utilajelor la acțiunea agenților agresivi este influențată în mare măsură de modul de exploatare a instalației în timpul funcționării ei. În acest sens, trebuie avut grijă să se respecte întocmai parametrii tehnologici pentru care a fost concepută instalația și uniformitatea condițiilor de lucru, nu numai în timpul unui ciclu de fabricație, ci și la intervale mai mari. De aceea, trebuie evitate alternările de medii oxidante și reducătoare, acide și bazice, reci și calde, chiar dacă materialul se presupune rezistent la condițiile respective.

O importanță mare o are, de asemenea, modul cum se face asamblarea diverselor materiale și detalii ale aparaturii. Ca regulă generală, se recomandă evitarea oricăror contacte metalice primejdioase care ar putea da naștere la cupluri galvanice prin intercalarea de piese din materiale nemetalice și neconducătoare de electricitate.

Situația din ultimii 20 de ani a dovedit că efectele coroziunii sînt mai costisitoare decît măsurile pentru prevenirea ei. De aceea, se dezvoltă din ce în ce mai mult industria producătoare de materiale anticorosive, oțeluri speciale, materiale plastice, lacuri, emailuri, inhibitori, materiale ceramice etc.

Combaterea coroziunii este o problemă deosebit de dificilă și grea, datorită tocmai complexității factorilor care influențează apariția și desfășurarea acestor fenomene. De aceea, stabilirea unei soluții de protecție care să poată fi aplicată și să prezinte eficacitate în toate cazurile nu este posibilă. Fiecare instalație constituie un caz particular care necesită studii și verificări prealabile pentru stabilirea celei mai eficiente metode de protecție. Datorită acestei complexități a apărut necesitatea aplicării corecte a metodelor de combatere a coroziunii la instalații, iar în multe țări au fost încadrați în întreprinderile industriale mecanice, chimice, metalurgice, specialiști care se ocupă numai de problema combaterii coroziunii [15, 16].

Observațiile efectuate la unele instalații în funcțiune din sectorul chimiei, la care au apărut degradări ale protecțiilor anticorosive, după un timp relativ scurt de la intrarea lor în funcțiune, au scos în evidență că în mare măsură acestea s-au datorat calității inferioare a materialelor de protecție folosite, a modului defectuos în care au fost executate lucrările respective, a alegerii greșite a soluției de protecție, sau din cauza nerespectării parametrilor tehnologici ai instalațiilor pe timpul exploatării lor.

La alegerea unei soluții de protecție trebuie avut în vedere nu numai costul întregii lucrări de protecție, ci și economiile care rezultă prin aplicarea uneia sau a altei soluții de la începutul intrării în funcțiune a instalației și pînă la încheierea întregii fabricații, legată de durata de funcționare și de siguranța în exploatare.

Nerespectarea tehnologiei de aplicare a protecțiilor anticorosive, folosirea altor materiale mai puțin eficace în dorința de a realiza economii la investiții influențează în mod negativ funcționarea instalației, deoarece, în multe cazuri, apar degradări la protecțiile aplicate într-un timp relativ scurt de la intrarea în funcțiune, care implicit duce la oprirea instalației pentru remedierea defecțiunilor apărute sau pentru înlocuirea lor completă.

Acțiunea de combatere a coroziunii în țara noastră a început în mod organizat o dată cu dezvoltarea accentuată a industriei și în special a sectorului chimiei și a sectorului petrolier, cînd au fost puse în fața specialiștilor din țara noastră o serie de probleme complexe și foarte variate pentru protecția instalațiilor metalice și a construcțiilor de beton de acțiunea distructivă a mediilor puternic corosive. La început au existat numai cîteva colective mici de cercetare, încercări și producție de materiale de protecție, în special în domeniul acoperirilor cu materiale nemetalice, chituri anorganice și organice și masticuri pe bază de bitum. Cu timpul această activitate s-a dezvoltat și s-a extins an de an și a cuprins și alte metode de protecție. În prezent, în probleme de coroziune sînt angrenate colective pe linie de cercetare fundamentală sau aplicative, care se ocupă cu elaborarea de materiale sau metode noi de protecție a metalelor sau a betoanelor contra agenților corosivi. Astfel de colective se găsesc în cadrul Academiei Republicii Socialiste România, în institute departamentale, laboratoare centrale sau unități productive.

Ca rezultat al cercetărilor efectuate de aceste colective, în țară se produc o serie de materiale utilizate la construcția utilajelor, se fac lucrări de protecții anticorosive și se aplică protecția catodică la rețele de conducte metalice îngropate.

Ateliere specializate de protecții anticorosive efectuează în mod curent lucrări de cauciucare, ebonitare, bachelitare, placări cu materiale antiacide sau de grafit, căptușiri cu rășini sintetice armate sau materiale plastice, vopsiri, confecții de piese din materiale plastice, emailări de vase, metalizări cu zinc sau aluminiu, tratamente chimice ale suprafețelor metalelor etc. De asemenea, se confecționează o serie de organe de închidere din oțel inoxidabil turnat sau din materiale plastice, piese din faolit sau din grafit impregnat, ventile protejate cu cauciuc etc.

Stadiul în care se găsește economia națională și nivelul de industrializare în plină creștere impune o atenție deosebită, care trebuie acordată dezvoltării sectorului de combatere a coroziunii în mod deosebit în următoarele domenii:

— Coordonarea activității de cercetare și combatere a coroziunii în toate unitățile de cercetare, de producție de materiale anticorosive și de execuție a lucrărilor de protecție, în vederea eliminării unor paralelisme nejustificate și a încadrării tuturor aspectelor de coroziune într-un plan organizat de urmărire.

— Stabilirea unui sistem de urmărire și inventariere a aspectelor de coroziune, a măsurilor indicate în fiecare caz și stabilirea aspectelor economice care se desprind din aplicarea măsurilor de protecție și a pierderilor cauzate.

— Lărgirea gamei de materiale de protecţie cu efecte pozitive în combaterea coroziunii, găsirea şi stabilirea celor mai eficace metode de aplicare şi a regulilor pentru întreţinerea lor.

— Coordonarea şi îndrumarea pregătirii de cadre, atît în institutele de învăţămînt superior cît şi în institutele departamentale, organizarea de cursuri de pregătire pentru tehnicienii şi muncitorii care lucrează în protecţia anticorosivă, folosirea sistemelor de ridicare a nivelului prin cursuri în ţară şi străinătate, documentarea şi editarea de lucrări de specialitate.

— Folosirea consfătuirilor periodice, a simpozioanelor sau conferinţelor pe ţară sau numai într-un anumit domeniu, considerăm că va sprijini în continuare lupta contra coroziunii.

— Sprijinirea activităţii comisiei de coroziune a Academiei Republicii Socialiste România prin aplicarea îndrumărilor şi recomandărilor date.

— Înfiinţarea unor nuclee de specialişti grupaţi pe specific, în scopul acordării de asistenţă unităţilor cu probleme dificile de coroziune, la alegerea metodelor de protecţie.

Se impune ca munca de urmărire a combaterii coroziunii în industria noastră, în general, şi în sectorul chimiei, în mod special, să devină o preocupare de prim ordin pentru realizarea de metode de combatere de mare eficacitate, care să ducă anual la economii de materiale şi de produse.

Bibliografie

1. * * * La corrosion et les procédés anticorrosifs, Organisation Européenne de Coopération Économique, 1964.
2. * * * În: Zascita Metallov, nr. 1, 1965.
3. Colombier, L. Aciers inoxidables et aciers refractaires, Paris, 1955.
4. Uhlig, H. Corrosion Handbook, New-York 1955.
5. Glikman, Corrosion mechanical strength of metals, London, 1962.
6. Evans, V. The corrosion and oxidation of metals, London, 1960.
7. Thiel, G. La protection des constructions contre la corrosion, Paris, 1954.
8. Allred R., Combaterea coroziunii prin tratament bactericid. În: World oil, nr. 6, 1959.
9. Maurin, A. Manuel d'anticorrosion, Paris, 1961.
10. Hugel, G. Les inhibiteurs de corrosion, Paris, 1955.
11. * * * Simpozionul european pe tema « Inhibitori de coroziune », Ferrara, 1961.
12. Fischer von William, Organic protective coatings, New-York, 1953.
13. * * * Materiale plastice şi răşini sintetice folosite în tehnica protecţiei contra coroziunii, Moscova, 1964.
14. Poliakov, J. Materiale nemetalice rezistente la agenţii chimici, Ed. tehnică, 1955.
15. Morgan, N. Cathodic Protection, London, 1959.
16. Parker, M. Pipe line corrosin and cathodic protection, Houston, 1954.

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

Cimexan

La fabrica « Sinteza » din Oradea s-a realizat un nou produs numit « Cimexan ». Obţinut în laboratoarele fabricii şi trecînd cu succes experimentările, Cimexanul este un valoros insecticid cu utilizare în dezinfecţia locurilor şi localurilor aglomerate (vagoane, spaţii casnice, localuri). Deşi se realizează la un preţ de cost mai scăzut decît alte produse de acest fel, prin efectele sale se dovedeşte superior acestora. În plus, noul insecticid — realizat sub formă de lichid — este odorizat, lăsînd un miros plăcut.

Laboratorul uzinal

Cercetătorii laboratorului Uzinei chimice din Turda depun o intensă activitate în sprijinul producţiei. Cel mai important succes obţinut de ei în ultimul timp a fost elaborarea în cadrul uzinei, cu concursul Institutului IPROCHIM-Bucureşti şi IPRAN—Cluj, a proiectului instalaţiei de fabricare a clorurii de var. Faţă de instalaţiile similare din străinătate, ea va asigura un produs cu 15—20% mai bun. De asemenea, în colaborare cu Institutul Chimigaz-Mediaş, colectivul laboratorului a elaborat o tehnologie nouă de fabricaţie a tetraclorurii de carbon în curent mixt, gaz-lichid, care se dovedeşte avantajoasă pentru creşterea capacităţii de producţie şi prelungirea circuitului de fabricaţie.

Cercetătorii laboratorului au obţinut succese în intensificarea procesului de fabricare a detoxanului şi au întreprins în colaborare cu Institutul ICECHIM-Bucureşti studii pentru înlocuirea emulgatorilor din import cu substanţe tensioactive indigene în polimerizarea clorurii de vinil emulsie. În domeniul polimerilor vinilici se remarcă cercetările privind influenţa unor adaosuri străine de flotă, a fracţiunilor uşoare şi grele din monomer în procesul polimerizării clorurii de vinil în mediu apos.

Rezultatele muncii cercetătorilor uzinei de la Turda s-au concretizat şi în brevetarea unor invenţii în numeroase ţări cu industrie chimică dezvoltată. Aceste brevete se referă la procedee chimice şi agregate intensive de electroliză a clorurii de sodiu cu catod de mercur, descompunerea amalgamelor şi degazarea electrolitului. S-a dovedit pentru prima oară că densitatea de curent de care depinde productivitatea în industria clorului poate fi mărită de cîteva ori, pînă la 25 000 şi chiar 30 000 pe metru pătrat, fără creşterea corespunzătoare a tensiunii.

O nouă metodă de obţinere a oxizilor micşti de cobalt şi titan

La Institutul de chimie din Cluj, s-a pus la punct un nou procedeu de obţinere a oxizilor micşti de cobalt şi titan, utilizaţi la realizarea semiconductoarelor, termistoarelor etc.

Pînă acum, aceştia erau elaboraţi în instalaţii speciale la temperaturi de peste 1 300°C.

Prin noul procedeu, oxizii sînt produşi relativ simplu şi la o temperatură mai mică — pînă la 500°C —, ceea ce are o deosebită importanţă în tehnologia de fabricaţie.

Rezultate ale organizării ştiinţifice a producţiei şi a muncii

Printre realizările obţinute în ultimul timp la Uzinele chimice-Turda se numără şi mărirea capacităţii de producţie la instalaţia Detoxan, care a dus la o creştere a producţiei globale cu circa 2 mil. lei anual. De asemenea, a fost obţinută, pe scară industrială, policlorură de vinil emulsie tip plastisoli (expandabilă) care constituie materia primă pentru piele artificială pe suport.

Cu ajutorul comisiei de organizare ştiinţifică a producţiei şi a muncii s-au rezolvat o serie de probleme, ca : reaşezarea normelor de lucru la instalaţia de policlorură de vinil, îmbunătăţirea tehnologiei de fabricaţie a produsului tetraclorură de carbon.

Cercetătorii laboratorului uzinal au rezolvat cu succes lucrări privind îmbunătăţirea tehnologiei de fabricaţie a policlorurii de vinil, modificarea reţetei de polimerizare şi altele.

V. Dumitrescu

PROBLEMA APELOR REZIDUALE DIN INDUSTRIA CHIMICĂ

În țara noastră cerințele crescînde de apă, de o calitate corespunzătoare pentru populație, industrie și agricultură au impus măsuri speciale pentru a se preveni primejdia impurificării apelor cu cantități tot mai mari de reziduuri evacuate de întreprinderile industriale în continuă dezvoltare.

Impurificarea apelor curgătoare de către apele reziduale industriale este caracterizată în mare parte și prin consumul de oxigen de către apele evacuate. Multe ape reziduale prezintă însă o toxicitate absolută, indiferent de consumul de oxigen. De aceea se impune epurarea apelor reziduale industriale înainte de evacuarea lor în apele de suprafață.

Epurarea apelor reziduale din industria chimică reprezintă o pondere importantă în problema generală a epurării apelor reziduale, care rezultă din toate industriile.

Dezvoltarea rapidă a industriei chimice în țara noastră a avut ca rezultat, printre altele, evacuarea în apele curgătoare a unor cantități din ce în ce mai mari de ape reziduale, cu o compoziție extrem de complexă și de variată. Industria chimică și în special industria petrochimică constituie o sursă însemnată de ape reziduale industriale, a căror purificare prezintă problemele cele mai dificile. Impurificarea apelor de suprafață cu ape reziduale evacuate din industriile chimice este combătută prin micșorarea continuă a cantităților de ape reziduale evacuate în apele de suprafață, prin modificarea tehnologiilor de fabricație, pentru a se micșora gradul de impurificare a apelor reziduale, prin perfecționarea metodelor existente de epurare, prin elaborarea de metode mai eficiente și prin reutilizarea (recircularea) în procesele tehnologice a apelor reziduale epurate. Recircularea, care pînă nu de mult era necesară numai întreprinderilor unde existau dificultăți de aprovizionare cu apă, devine treptat obligatorie și pentru acele întreprinderi care consumă cantități mari de ape, cum sînt cele din industria chimică. Refolosirea apei presupune regenerarea apei prin epurare, care cuprinde metode fizice, fizico-chimice, chimice și biologice etc.

În industria chimică apa este folosită ca apă de răcire, pentru cazanele de abur, pentru procesele tehnologice, pentru spălarea recipientelor, a utilajelor, a platformelor de lucru, a instalațiilor sanitare etc.

Apele reziduale rezultate din diferite utilizări se diferențiază între ele prin valoarea *p*H-ului, a CCO, a CBO_5, a conținutului de materiale în suspensie, a conținutului de substanțe dizolvate. Din cauza concentrațiilor, a complexității și a naturii lor variate, înainte de a fi evacuate apele reziduale trebuie supuse unor anumite epurări.

Aceasta impune ca încă din faza de proiectare a uzinei să se facă o separare judicioasă a diferitelor categorii de ape reziduale, la care se adaugă apele de ploaie căzute pe instalații și pe platformele de încărcare și de descărcare a produselor și care se impurifică cu produsele scurse din instalații, apele de ploaie de pe restul terenului și apele convențional curate. Pe baza acestor separări ale apelor reziduale trebuie construite sistemele respective de canalizări.

Evacuarea apelor reziduale industriale într-un curs de apă este permisă numai dacă apele reziduale respective satisfac condițiile impuse de STAS 4706/67.

În perioada 1960—1966 s-au construit și au intrat în funcțiune stații de epurare a apelor reziduale la 32 de unități. În anul 1966 s-au executat lucrări pentru epurarea apelor reziduale la 27 de unități.

În industria chimică, instalațiile de epurare a apelor reziduale implică frecvente completări, datorită faptului că specificul industriei duce la dezvoltări și modificări ale proceselor tehnologice, schimbări de materii prime, catalizatori etc.

Probleme complexe în ceea ce privește epurarea apelor reziduale provenite din industriile chimice prezintă apele evacuate din sectorul petrochimic, care impun metode variate de epurare, în funcție de tehnologiile aplicate și de materiile prime folosite.

Apele reziduale de la fabricarea izobutilenei sînt alcătuite din ape tehnologice și din ape rezultate de la spălarea fibrelor sintetice pe anioniți și cationiți. Apele tehnologice conțin 0,2—0,5% trimetilcarbinol, 0,2—0,27 mg/cm³ hidrocarburi nesaturate și 16—18 mg fier/s au *p*H = 3—4,5 și un CCO = 14—25 mg/cm³. Deoarece trimetilcarbinolul și izobutilena nu se oxidează bine pe cale biochimică, epurarea apelor tehnologice provenite de la fabricarea izobutilenei se face prin concentrare (prin evaporare), cu reutilizarea în continuare a reziduului de blază. Distilatul care conține trimetilcarbinol și hidrocarburi se recirculă în proces, iar reziduul de blază este supus decantării, la 60—80°C. Stratul de apă care se separă este evacuat la canal, iar stratul uleios se colectează și se reutilizează.

La fabricarea rășinilor vinilice rezultă diferite ape reziduale, și anume de la fabricarea poliacetatului de vinil, de la fabricarea polivinil alcoolului, de la fabricarea clorurii de viniliden și a copolimerilor.

V. Dumitrescu

PROBLEMA APELOR REZIDUALE DIN INDUSTRIA CHIMICĂ

În țara noastră cerințele crescînde de apă, de o calitate corespunzătoare pentru populație, industrie și agricultură au impus măsuri speciale pentru a se preveni primejdia impurificării apelor cu cantități tot mai mari de reziduuri evacuate de întreprinderile industriale în continuă dezvoltare.

Impurificarea apelor curgătoare de către apele reziduale industriale este caracterizată în mare parte și prin consumul de oxigen de către apele evacuate. Multe ape reziduale prezintă însă o toxicitate absolută, indiferent de consumul de oxigen. De aceea se impune epurarea apelor reziduale industriale înainte de evacuarea lor în apele de suprafață.

Epurarea apelor reziduale din industria chimică reprezintă o pondere importantă în problema generală a epurării apelor reziduale, care rezultă din toate industriile.

Dezvoltarea rapidă a industriei chimice în țara noastră a avut ca rezultat, printre altele, evacuarea în apele curgătoare a unor cantități din ce în ce mai mari de ape reziduale, cu o compoziție extrem de complexă și de variată. Industria chimică și în special industria petrochimică constituie o sursă însemnată de ape reziduale industriale, a căror purificare prezintă problemele cele mai dificile. Impurificarea apelor de suprafață cu ape reziduale evacuate din industriile chimice este combătută prin micșorarea continuă a cantităților de ape reziduale evacuate în apele de suprafață, prin modificarea tehnologiilor de fabricație, pentru a se micșora gradul de impurificare a apelor reziduale, prin perfecționarea metodelor existente de epurare, prin elaborarea de metode mai eficiente și prin reutilizarea (recircularea) în procesele tehnologice a apelor reziduale epurate. Recircularea, care pînă nu de mult era necesară numai întreprinderilor unde existau dificultăți de aprovizionare cu apă, devine treptat obligatorie și pentru acele întreprinderi care consumă cantități mari de ape, cum sînt cele din industria chimică. Refolosirea apei presupune regenerarea apei prin epurare, care cuprinde metode fizice, fizico-chimice, chimice și biologice etc.

În industria chimică apa este folosită ca apă de răcire, pentru cazanele de abur, pentru procesele tehnologice, pentru spălarea recipientelor, a utilajelor, a platformelor de lucru, a instalațiilor sanitare etc.

Apele reziduale rezultate din diferite utilizări se diferențiază între ele prin valoarea *p*H-ului, a CCO, a CBO_5, a conținutului de materiale în suspensie, a conținutului de substanțe dizolvate. Din cauza concentrațiilor, a complexității și a naturii lor variate, înainte de a fi evacuate apele reziduale trebuie supuse unor anumite epurări.

Aceasta impune ca încă din faza de proiectare a uzinei să se facă o separare judicioasă a diferitelor categorii de ape reziduale, la care se adaugă apele de ploaie căzute pe instalații și pe platformele de încărcare și de descărcare a produselor și care se impurifică cu produsele scurse din instalații, apele de ploaie de pe restul terenului și apele convențional curate. Pe baza acestor separări ale apelor reziduale trebuie construite sistemele respective de canalizări.

Evacuarea apelor reziduale industriale într-un curs de apă este permisă numai dacă apele reziduale respective satisfac condițiile impuse de STAS 4706/67.

În perioada 1960—1966 s-au construit și au intrat în funcțiune stații de epurare a apelor reziduale la 32 de unități. În anul 1966 s-au executat lucrări pentru epurarea apelor reziduale la 27 de unități.

În industria chimică, instalațiile de epurare a apelor reziduale implică frecvente completări, datorită faptului că specificul industriei duce la dezvoltări și modificări ale proceselor tehnologice, schimbări de materii prime, catalizatori etc.

Probleme complexe în ceea ce privește epurarea apelor reziduale provenite din industriile chimice prezintă apele evacuate din sectorul petrochimic, care impun metode variate de epurare, în funcție de tehnologiile aplicate și de materiile prime folosite.

Apele reziduale de la fabricarea izobutilenei sînt alcătuite din ape tehnologice și din ape rezultate de la spălarea fibrelor sintetice pe anioniți și cationiți. Apele tehnologice conțin 0,2—0,5% trimetilcarbinol, 0,2—0,27 mg/cm³ hidrocarburi nesaturate și 16—18 mg fier/s au *p*H = 3—4,5 și un CCO = 14—25 mg/cm³. Deoarece trimetilcarbinolul și izobutilena nu se oxidează bine pe cale biochimică, epurarea apelor tehnologice provenite de la fabricarea izobutilenei se face prin concentrare (prin evaporare), cu reutilizarea în continuare a reziduului de blază. Distilatul care conține trimetilcarbinol și hidrocarburi se recirculă în proces, iar reziduul de blază este supus decantării, la 60—80°C. Stratul de apă care se separă este evacuat la canal, iar stratul uleios se colectează și se reutilizează.

La fabricarea rășinilor vinilice rezultă diferite ape reziduale, și anume de la fabricarea poliacetatului de vinil, de la fabricarea polivinil alcoolului, de la fabricarea clorurii de viniliden și a copolimerilor.

Apele reziduale de la fabricarea poliacetatului de vinil se subdivid în ape de la sinteza acetatului de vinil și de la polimerizarea acetatului de vinil. Catalizatorul folosit la sinteza acetatului de vinil este cărbunele activ saturat cu acetat de zinc. După saturarea cărbunelui soluția de sare de zinc mai conține încă 0,08 g Zn/cm³, concentrație cu care este scursă în apele reziduale în care se introduc și apele provenite de la rectificarea acetatului de vinil, gazele reziduale fiind trecute într-un scruber cu apă, pentru eliminarea aldehidei acetice. Epurarea acestor ape se face cu lapte de var.

Întrucît apele reziduale de la polimerizarea acetatului de vinil conțin cel mai mare procent de impurități, acestea trebuie eliminate înainte ca apele să fie evacuate. Epurarea lor se face cu hidroxid de calciu sau cu hidroxid de sodiu, hidroxidul de calciu dînd însă rezultatele cele mai bune.

Apele reziduale provenite de la fabricarea polivinil alcoolului, datorită hidrolizei poliacetatului de vinil, conțin acetat de metil, metanol și aldehide. Aceste ape au un miros foarte urît și o acțiune iritantă asupra mucoaselor și se elimină prin ardere.

Apele reziduale rezultate la fabricarea clorurii de viniliden și a copolimerilor ei cuprind apele reziduale de la sinteza monomerului și cele de la polimerizare. Principalele impurități conținute de aceste ape sînt substanțe anorganice, în special săruri minerale. Apele reziduale nu se epurează în secția în care se produc, ci în instalația comună de epurare a uzinei.

La fabricarea PVC rezultă ape reziduale la fabricarea clorurii de vinil (tabela 1), la polimerizarea în emulsie a clorurii de vinil și la polimerizarea în suspensie a clorurii de vinil.

Clorura de vinil se obține din acid clorhidric și acetilenă. Gazul de reacție este spălat de două ori cu apă, în scrubere. La prima spălare, efectuată cu o cantitate mică de apă, se elimină cea mai mare parte din acidul clorhidric nereacționat, obținîndu-se acid clorhidric comercial. La a doua spălare, efectuată cu o cantitate mai mare de apă, se elimină restul de acid clorhidric nereacționat, acetilena nereacționată, o mică cantitate de aldehidă și o cantitate de clorură de vinil.

Apele reziduale provenite de la polimerizarea în suspensie a clorurii de vinil conțin polimer, monomer, inițiator etc. Aceste ape nu sînt toxice pînă la o concentrație a PVC de 10%. Cele mai periculoase sînt apele de la spălarea a doua a gazelor de reacție, care, degazîndu-se în canale, pot forma amestecuri explozive. Epurarea lor de aceste gaze se face prin suflare cu azot.

Tabela 1

CARACTERISTICILE APELOR REZIDUALE DE LA FABRICAREA CLORURII DE VINIL

Caracteristici	Valoare
*p*H	circa 1
Conținut de acetilenă	urme — 0,0025 mg/cm³
Conținut de acid clorhidric	0,015 — 0,018 mg/cm³
Conținut de aldehide	urme — 0,001 mg/cm³
Conținut de clorură de vinil	0,1 — 0,4 mg/cm³

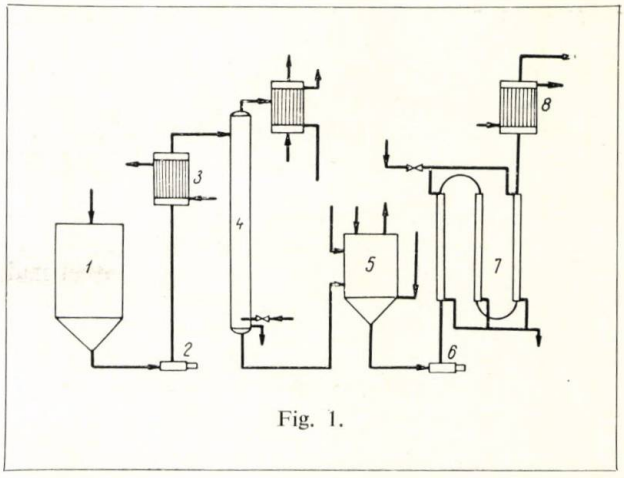


Fig. 1.

Apele reziduale de la polimerizarea în suspensie a clorurii de vinil se epurează chimic prin coagulare cu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, cu corectarea prealabilă a *p*H-ului la 4,5—7,0 sau cu $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, cu corectarea *p*H-ului la 5,5—8,5 sau cu lapte de var, fără corectarea *p*H-ului. Cele mai bune rezultate se obțin cu sulfat de aluminiu, doza de coagulant variind între 0,1 și 1 mg/cm³, în funcție de concentrația impurităților.

Pentru epurarea apelor reziduale provenite de la polimerizarea în emulsie a clorurii de vinil se folosește metoda chimică, cele mai bune rezultate obținîndu-se cu sulfat de aluminiu în cantitate de 0,1—0,5 mg/cm³ apă reziduală. Creșterea dozei de coagulant peste 0,5 mg/cm³ mărește într-o proporție foarte mică gradul de epurare. Gradul de epurare este cu atît mai mare cu cît temperatura este mai ridicată (la 90°C gradul de epurare este mai mare decît la 50°C).

Apele reziduale rezultate de la fabricarea acrilonitrilului conțin în medie 1—3 mg/cm³ metil (calculată ca acrilonitril). Apele reziduale nitrilice se epurează prin hidroliză alcalină. Viteza care favorizează hidroliza este atinsă la concentrația de NaOH 4—5% și temperatura de 100°C la concentrația inițială a hidroxidului de 3—5%, consumul de NaOH pentru hidroliză este de 3—5% din cantitatea luată în calcul.

În figura 1 este reprezentată schema unei instalații semiindustriale cu funcționare continuă. Capacitatea instalației de epurare a apelor reziduale provenite de la fabricarea acrilonitrilului este de 150 m³/h. Apele reziduale de la fabricarea acrilonitrilului, colectate în rezervorul *1*, se pompează cu pompa *2*, prin încălzitorul *3*, în coloana *4*, cu diametrul de 466 mm și cu 36 de talere. Temperatura în blaza coloanei se menține 105°C, iar în partea superioară a coloanei este de 80—85°C. Distilatul din coloană este recirculat în sistemul de separare a produselor rezultate de la fabricarea acrilonitrilului, iar reziduul de distilare este trecut în vasul de amestecare 5 cu hidroxid alcalin. Amestecarea se realizează cu aer comprimat. Soluția din vasul 5 este apoi trecută cu ajutorul pompei *6* în aparatul *7*, în care se efectuează hidroliza și care servește și ca schimbător de căldură.

Cel mai greu de epurat sînt apele reziduale provenite de la fabricarea detergenților, precum și cele cu conținut de detergenți, deoarece nici chiar microorganismele speciale adaptate din nămolul activ nu sînt

capabile să asimileze carbonul din unele categorii de detergenți.

În funcție de natura grupei polare hidrofile, detergenții se împart în: anionici, cationici, neionici. Detergenții neionici reprezintă proporția cea mai mare care se fabrică în prezent.

Din punctul de vedere al degradării, detergenții anionici se împart în greu degradabili și ușor degradabili. La epurarea cu ajutorul metodelor biologice, detergenții greu degradabili sînt eliminați în cel mai bun caz în proporție de maximum 50%; sînt cazuri însă cînd degradarea se face pînă la 10—20%. În cazul detergenților ușor degradabili, eliminarea poate ajunge la 80%. Prezența detergenților în apele reziduale micșorează în mare măsură capacitatea de oxidare de către microorganisme a altor impurități din ape, care în mod normal sînt ușor degradabile. Deși nu sînt otrăvuri puternice, detergenții au o acțiune negativă asupra organismelor, atît vegetale cît și animale, din apele curgătoare, eliminarea lor prin metode chimice nedînd rezultate bune. S-au studiat oxidarea în prezența catalizatorilor (sulfat de cupru, sulfat de mangan, azotat de cobalt, sare MoH_2) și adăugarea de apă oxigenată, la precipitare cu agent cationic, care cu detergenții formează complecși care precipită (acest procedeu este scump), chimizarea cu ajutorul unor anumiți coagulanți, cel mai bun constatîndu-se a fi sulfatul de aluminiu la un pH mare (20% din detergenți se elimină la un pH = 8,1 și 30% la un pH = 8,8), rezultatele nefiind însă satisfăcătoare.

S-a studiat adsorbția cu cărbune activ, cu cenuși rezultate de la gazificarea cărbunelui, cu diatomită sau cu pămînt de infuzorii, cele mai bune rezultate obținîndu-se cu cărbune activ, prin combinarea coagulării cu sulfat de aluminiu (în doze de 0,126 mg/cm^3) cu o decantare de 4 ore (cu absorbția cu cărbune în doze de șapte părți pentru o parte de alchilbenzosulfonat). Conținutul de detergent al unei ape reziduale a scăzut de la 0,008 la 0,002 mg/cm^3. Pînă în prezent emulsionarea a fost puțin studiată. În cazul sulfatului de aluminiu valoarea pH și doza de coagulant au un rol important în îndepărtarea ABS, ea fiind maximă la pH = 4,5—8.

De asemenea s-a studiat degradarea biologică a detergenților. Nămolul activ a conținut microorganisme selecționate *(Esscheria Coli, Serația mareeuses, Proteus vulgaris)*, culturi mixte de bacterii și ciuperci *philophara J ans lm i.* S-a stabilit că eliminarea detergenților se datorește proceselor metabolice și s-a constatat că detergenții se depun pe nămol, cea mai bună degradare biochimică putîndu-se realiza numai după o aerare internă combinată cu o agitare puternică, prin injectare de aer comprimat, prin pulverizare prin mai multe puncte, pentru a se realiza alimentarea nămolului cu o cantitate optimă de oxigen.

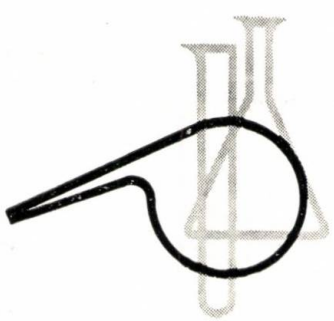
Pentru a se obține rezultate cît mai bune trebuie să se păstreze o valoare constantă a concentrației detergenților din apa reziduală. În cazul cînd această condiție nu este îndeplinită, este necesar ca apele reziduale, înainte de a intra în instalația cu nămol activ, să treacă printr-un bazin de egalizare, care, în cazul staționării mai îndelungate a apelor reziduale, trebuie să fie aerat pentru a împiedica reacțiile anaerobe.

Deoarece detergenții necesită în medie un timp de degradare mai mare decît celelalte impurități din apele reziduale, instalațiile trebuie dimensionate în mod adecvat.

Pe baza exemplelor arătate în această lucrare și avînd în vedere impurificarea din ce în ce mai accentuată a apelor de suprafață, precum și a celor subterane în țara noastră, se impune ca epurarea adecvată a apelor reziduale în industria chimică să fie pusă în aplicare, pentru a reduce marile pagube economice provocate de impurificarea apelor de către industria chimică.

Bibliografie

1. * * * În: Him. i Tehnol. Topliv i Masel, nr. 8, aug. 1964, p. 29.
2. * * * În: Chemik, **19,** nr. 4, apr. 1966, p. 130—133.
3. * * * În: L'Usine Nouvelle, număr special de primăvară, 1966, p. 55—56, 67—68, 77—80 și 89.
4. * * * În: Gaz, Woda i Technika Sanitarna, nr. 5, mai 1966, p. 160—162.
5. Re-use of water in industry, London, Butteworth, 1963.
6. * * * În: Chem. Eng., **72,** nr. 20, 27 sept. 1965.
7. * * * În: Journal Water Pollution Control Federation, **36,** nr. 9, sept. 1964.
8. * * * În: Ind. Chim., **53,** nr. 584, mart. 1966.
9. * * * În: Gaz, Woda i Technika Sanitarna, nr. 2, febr. 1965.



S. Trestianu, D. Săndulescu

TEHNICA PIROLIZEI COMBINATE CU CROMATOGRAFIA DE GAZE APLICATĂ LA STUDIUL POLIOLEFINELOR. POLIETENA ŞI POLIPROPENA

Studiul degradării termice a polimerilor a constituit obiectul a numeroase cercetări, urmărindu-se obţinerea de informaţii cu privire la compoziţia, structura şi comportarea lor la încălzire. Există astfel monografii consacrate acestei probleme [1], capitole din lucrări cu caracter mai general [2—5], cît şi un mare număr de articole apărute în publicaţiile periodice de specialitate.

Metodele de investigaţie aplicate la studiul degradării termice a polimerilor pot fi împărţite în două categorii, şi anume:

1) metode care permit determinarea vitezei de degradare termică;

2) metode care permit determinarea produselor de descompunere.

Din prima categorie, cea mai utilizată în prezent este metoda bazată pe măsurarea vitezei de pierdere în greutate a polimerului în timpul pirolizei. Utilizarea balanţelor termogravimetrice în acest scop permite determinarea rapidă a variaţiei vitezei de degradare termică cu temperatura sau cu procentul de polimer descompus. Astfel se obţin unele informaţii cu privire la mecanismul descompunerii. Transformările suferite de polimer pot fi urmărite şi prin analiza termică diferenţială, ale cărei rezultate sînt deosebit de interesante [6].

A doua categorie de metode combină piroliza controlată a polimerilor cu metode fizico-chimice care să permită determinarea compoziţiei produselor de piroliză. Astfel, au fost aplicate spectrofotometria în ultraviolet şi infraroşu, spectrometria de masă şi cromatografia de gaze. Dintre acestea, tehnica pirolizei combinată cu cromatografia de gaze a căpătat o mare extindere datorită posibilităţii de a se obţine rezultate imediate cu o aparatură relativ simplă. Trebuie să se observe că numărul redus al unor grupe funcţionale cu o reactivitate ridicată, solubilitate coborîtă, reactivitatea chimică redusă în special în cazul polimerilor tridimensionali, şi complexitatea structurii moleculare explică importanţa acordată din ce în ce mai mult acestei tehnici, care permite o separare rapidă a componenţilor şi o înregistrare directă a pirogramei, precum şi o identificare a produselor de piroliză chiar pe cantităţi mici de probe (de ordinul a 1 mg).

Studiul polimerilor prin metoda pirolizei combinate cu cromatografia de gaze serveşte astfel la:

a) identificarea polimerilor necunoscuţi prin compararea pirogramei polimerului necunoscut cu pirogramele unor polimeri cunoscuţi;

b) analiza cantitativă a compoziţiei copolimerilor cu ajutorul unor curbe de calibrare obţinute pe copolimeri de compoziţie cunoscută;

c) obţinerea de informaţii cu privire la mecanismul degradării termice;

d) obţinerea de informaţii asupra structurii polimerilor şi copolimerilor (de exemplu asupra structurii-bloc a unor copolimeri).

Tehnica pirolizei combinată cu cromatografia de gaze a fost adoptată de mai mulţi cercetători drept metodă de investigaţie în studiul degradării termice a poliolefinelor. În unele lucrări [7—17] se stabileşte doar aspectul pirogramelor în vederea identificării ulterioare a unor polimeri necunoscuţi. Metoda a fost aplicată la determinarea compoziţiei copolimerilor etenei cu acrilat de etil [18], propenă [19] sau butene [20], precum şi la amestecuri de polimeri [21].

În lucrările mai recente se încearcă corelarea compoziţiei produselor de piroliză cu mecanismul degradării termice şi cu structura polimerilor. Astfel sînt analizate produsele rezultate la piroliza polietenei [22, 24—26] şi polipropenei [22—28] la temperaturi şi în medii diferite. După cum arată o serie de lucrări [13, 29—31] pirogramele obţinute în cazul unor amestecuri de polimeri sau în cazul polimerilor-bloc sînt diferite prin distribuţia comonomerilor.

În prezent, analiza compoziţiei fragmentelor de piroliză duce mai degrabă la informaţii orientative decît concludente, în ceea ce priveşte mecanismul degradării şi structurii polimerului. Aceasta se datoreşte atît lipsei unor considerente teoretice suficiente care să permită stabilirea de relaţii între produsele de piroliză şi structura polimerului, cît şi caracterului specific al reacţiilor de piroliză a poliolefinelor. Rezultate precise vor fi obţinute prin aplicarea unor considerente statistice la reacţiile de piroliză a polimerilor. Într-adevăr, matematic se poate rezolva riguros problema ruperii cetenelor macromoleculare şi se poate obţine o expresie a numărului de fragmente obţinute prin ruperea moleculei [32—34].

În sistemul macromolecular care conţine $M_1 \ldots M_m$ macromolecule fiecare cu gradul de polimerizare $n_1 \ldots n_m$, gradul mediu de polimerizare este definit prin:

$$\bar{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=m} n_i$$

Fiecare macromoleculă conţine n unităţi structurale legate prin $n-1$ legături; prin r ruperi ale acestor legături se obţin $m + r$ fragmente. Numărul

total de legături care pot fi rupte în sistemul macromolecular este $m(\bar{n}-1)$, iar numărul de descompuneri posibil corespunde la $C^r_{m(\bar{n}-1)}$, ceea ce ne arată imediat că numărul total de fragmente obținute prin piroliză este dat de:

$$x = (r + m)\, C^r_{m(\bar{n}-1)}.$$

O analiză completă matematică a acestui proces, precum și compararea cu distribuția fragmentelor, determinată prin cromatografia de gaze, vor permite desigur obținerea unor informații mai precise asupra compoziției și structurii polimerilor, problemă care se va trata într-o lucrare viitoare.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Piroliza polimerilor

În tehnica pirolizei controlate combinată cu cromatografia de gaze, piroliza polimerilor se execută fie într-un cuptor, fie direct pe o rezistență încălzită electric. De obicei, piroliza se realizează direct în curentul de gaz purtător, dar poate fi executată și independent de cromatograf.

În această lucrare polimerii au fost pirolizați pe o rezistență, direct în curentul de gaz purtător. Rezistența este formată dintr-un filament de bec, din wolfram, cu diametrul de 0,03 mm și o lungime totală de 0,5 m. Filamentul spiralat cu 10 spire/cm se prinde mecanic în dispozitivul de piroliză, între două piese distanțate cu 5 cm una de cealaltă. Astfel montat, filamentul are o rezistență de 20 Ω.

Dispozitivul de piroliză utilizat este prezentat în figura 1. Filamentul este montat în arcuș, între două sîrme de alamă sudate de electrozii unei bujii, așa cum se vede din figură. Dispozitivul are două ștuțuri laterale, care asigură circulația gazului purtător.

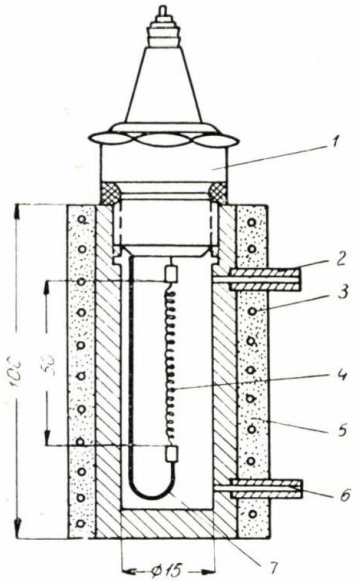


Fig. 1. Dispozitiv de piroliză:
1 — bujie; *2* — ștuț de intrare; *3* — rezistență încălzire; *4* — filament; *5* — izolație termică; *6* — ștuț ieșire; *7* — sîrmă alamă.

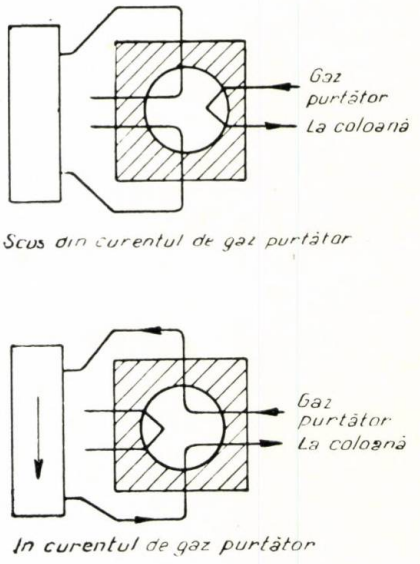


Fig. 2. Prinderea dispozitivului de piroliză la cromatograful de gaze.

De asemenea, el este prevăzut în exterior cu o rezistență de încălzire, cu scopul de a se evita condensarea produselor mai greu volatile.

Polimerii sub formă de praf sînt depuși pe rezistența ușor încălzită. Pentru depunere este necesară aplicarea unei tensiuni de circa 4 V, tensiuni mai mari putînd provoca un început de degradare.

Dispozitivul de piroliză este montat la cromatograf cu ajutorul unui robinet cu șase căi, care servește de obicei pentru introducerea probelor de gaz (fig. 2). Acest montaj dă posibilitatea ca dispozitivul de piroliză să fie scos din circuitul de gaz purtător fără a deranja funcționarea cromatografului.

Pentru piroliză, se aplică filamentului, cu ajutorul unui autotransformator, o tensiune de 40 V timp de 5 s. Timpul de piroliză a fost măsurat cu ajutorul unui cronometru; se poate folosi un întrerupător automat. Temperatura filamentului a fost determinată pirometric și din curba de variație a rezistențelor de wolfram cu temperatura. Determinările pirometrice s-au efectuat utilizîndu-se un dispozitiv de piroliză confecționat din sticlă, cu aceleași caracteristici geometrice ca și cel metalic. Determinările bazate pe variația rezistenței filamentului cu temperatura au fost făcute măsurînd valoarea intensității curentului și diferența de potențial în timpul pirolizei și calculînd rezistența. Ambele metode indică temperaturi în jur de 600°C. La aceste temperaturi s-a constatat că piroliza polimerilor este totală.

Au fost supuse pirolizei polietena și polipropena obținute prin polimerizare cu catalizatori Ziegler. Masele moleculare au fost determinate viscozimetric, ducînd la valori de circa 320 000 pentru polietenă și 370 000 pentru polipropenă.

Analiza cromatografică

Pentru studiul compoziției fragmentelor de piroliză a fost utilizat un cromatograf de gaze Carlo Erba

Tabela 1

CARACTERISTICELE COLOANEI ŞI CONDIŢIILE DE LUCRU

Coloana	Compoziţia umpluturii	Condiţiile de lucru			
		lungimea coloanei, m	presiunea de intrare, atm	debitul de gaze, cm³/min	temperatura termostat, °C
A	Faza staţionară — petrol lampant rafinat Suport-silicagel 0,2—0,4 mm Proporţie fază staţionară/suport 6%	5	0,63	54	45
B	Faza staţionară — sulfona izoprenului Suport-silicagel 0,02—0,4 mm Proporţie fază staţionară/suport 5%	4	0,9	54	45
	Faza staţionară—dioctilsebacat Suport-Chromosorb 0,2—0,4 mm Proporţie fază staţionară/suport 2%	4			
C	Faza staţionară—dioctilsebacat Suport-Chromosorb 0,2—0,4 mm Proporţie fază staţionară/suport 20%	4	0,6	54	70

Tabela 2

POLIETENA

Componentul	A	B	C
Metan	8,7	7,0	
Etan	6,1	30,8	38,8
Etenă	30,5		
Propan	19,6	17,0	20,8
Propenă	14,1	12,8	
n-Butan	8,4	7,5	9,1
1-Butenă	6,9	6,4	
2-*trans*-Butenă		0,4	
2-*cis*-Butenă	5,7	0,2	3,7
Butadienă		4,1	
n-Pentan		3,7	8,8
1-Pentenă		8,6	
2-*trans*-Pentenă		1,4	0,8
2-*cis*-Pentenă		0,1	
Component neidentificat			0,4
Component neidentificat			0,6
n-Hexan			17,6
m-Heptenă sau hexadienă			8,0

model B avînd drept detector un catarometru cu termistoare. Pentru o analiză mai amănunţită a produselor de descompunere s-au efectuat determinările pe trei coloane cromatografice diferite. Compoziţia umpluturii, precum şi condiţiile de lucru sînt date în tabela 1. În toate cazurile a fost folosit H_2 drept gaz purtător. Debitul hidrogenului a fost menţinut constant pentru a nu se modifica viteza sa de trecere prin dispozitivul de piroliză.

Cromatogramele obţinute la analizarea produselor de piroliză ale polietenei şi polipropenei se dau în

Tabela 3

POLIPROPENA

Componentul	A	B	C
Metan	5,4	4,9	
Etan	13,3	12,9	14,3
Etenă	1,8		
Propan	7,3	6,2	54,3
Propenă	64,9	52,9	
Butan	1,0	1,0	4,6
Propină	0,2	0,1	
i-Butenă + Butenă-1	6,1	5,3	
n-Pentan		13,3	10,9
Pentenă-1		0,8	
2-Metilbutenă-1		0,6	
2-*trans*-Pentenă		1,4	2,0
2-*cis*-Pentenă		0,6	
Component neidentificat			2,4
i-Hexan			6,9
Componenţi neidentificaţi (*i*-hexene sau *i*-heptani)			2,2 2,4

figurile 3—5. Compoziţia procentuală a produselor rezultate din piroliză este dată în tabela 2 pentru polietenă şi în tabela 3 pentru polipropenă. Datele reprezintă media a trei probe în fiecare caz.

Interpretarea datelor experimentale

Mecanismul descompunerii termice a poliolefinelor este tratat în lucrările lui S i m h a, W a l l şi colaboratorii [35, 36]. În conformitate cu aceştia piroliza este o reacţie înlănţuită prin radicali liberi, cuprinzînd mai multe stadii.

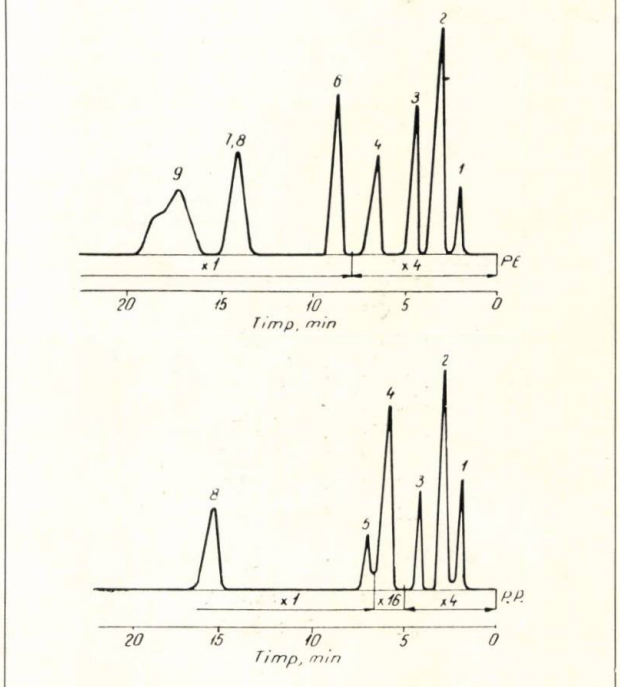
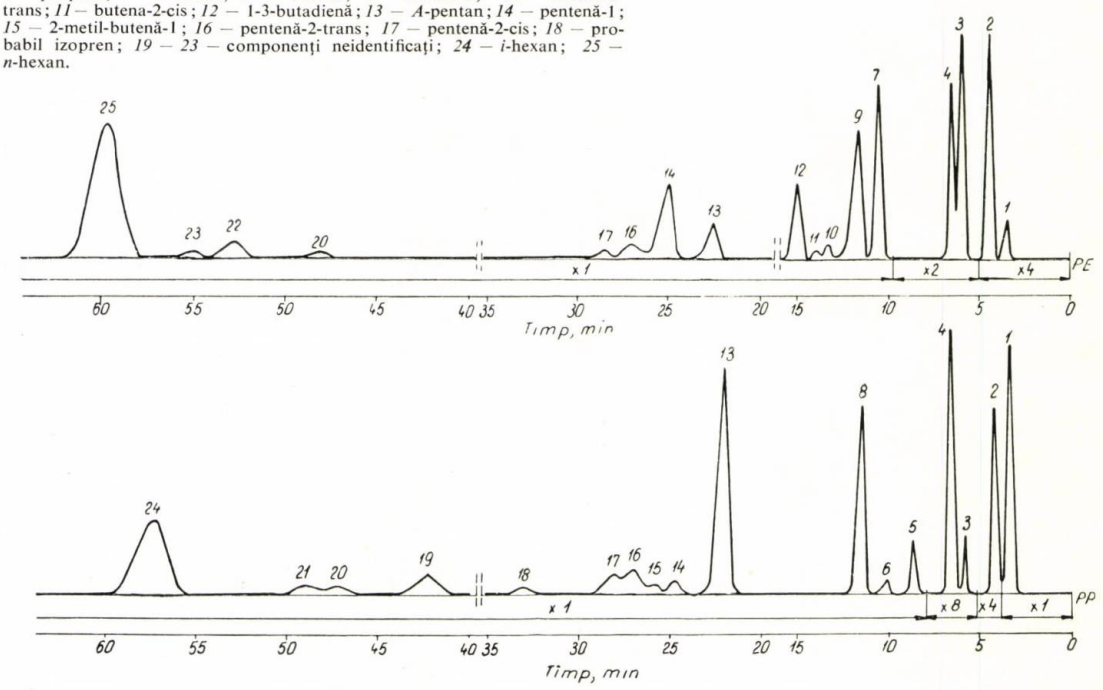


Fig. 3. Pirocromatogramele polietenei şi polipropenei pe coloana A:

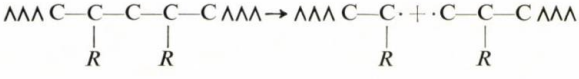
1 — metan; *2* — etan + etenă; *3* — propan; *4* — propenă; *5* — i-butan; *6* — *n*-butan; *7* — butenă-1; *8* — *i*-butenă; *9* — butene-2 + butadienă.

Fig. 4. Pirocromatogramele polietenei şi polipropenei pe coloana B:

1 — metan; *2* — etan + etenă; *3* — propan; *4* — propenă; *5* — *i*-butan; *6* — propină; *7* — *n*-butan; *8* — *i*-butenă; *9* — butenă-1; *10* — butenă-2-trans; *11* — butena-2-cis; *12* — 1-3-butadienă; *13* — *A*-pentan; *14* — pentenă-1; *15* — 2-metil-butenă-1; *16* — pentenă-2-trans; *17* — pentenă-2-cis; *18* — probabil izopren; *19* — *23* — componenţi neidentificaţi; *24* — *i*-hexan; *25* — *n*-hexan.



Iniţierea reacţiei în lanţ are loc prin ruperea termică a catenelor polimere în doi macroradicali, unul primar şi unul secundar:



(1)

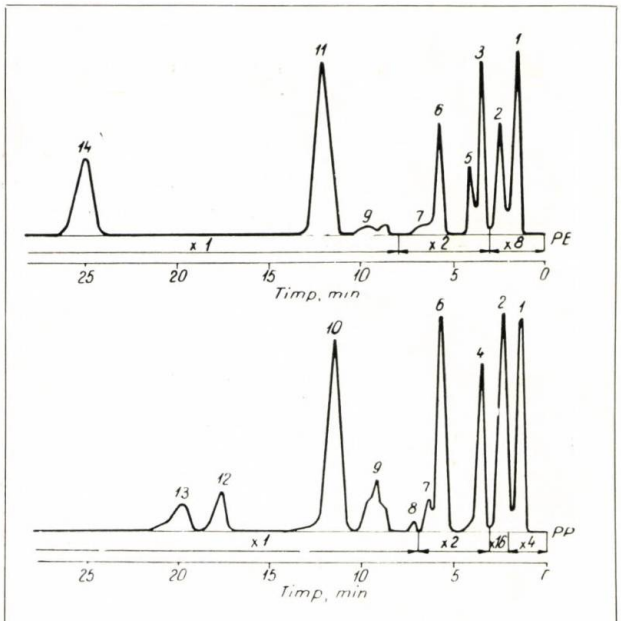
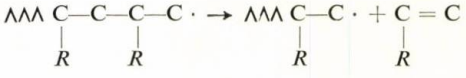


Fig. 5. Pirocromatogramele polietenei şi polipropenei pe coloana C:

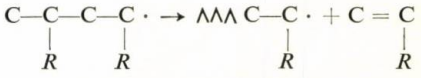
1 — metan + etan + etenă; *2* — propan + propenă; *3* — *n*-butan + butenă-1; *4* — *i*-butenă; *5* — butene-2 + butadienă; *6* — *n*-pentan + pentenă-1; *7* — 2-metil-butenă-1 + 2-pentene-2; *8* — probabil 2-metil-butenă-2; *9* — componenţi neidentificaţi; *10* — *i*-hexan; *11* — *n*-hexan; *12* — componenţi neidentificaţi; *13* — componenţi neidentificaţi; *14* — probabil *n*-heptenă.

Iniţierea poate avea loc la capătul sau prin ruperea la întîmplare a unei legături în catenă.

Dacă macroradicalii formaţi se descompun în continuare prin ruperea legăturii din β, ca produse ale reacţiei apar monomerii, şi reacţia poartă denumirea de depropagare sau depolimerizare:

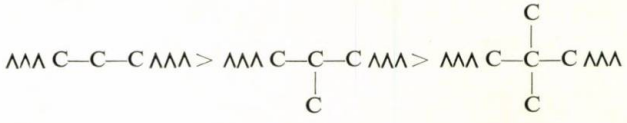


(2, a)



(2, b)

Ruperea legăturii din β este cu atît mai probabilă cu cît energia legăturii este mai coborîtă. Energiile de legătură scăzînd în seria:



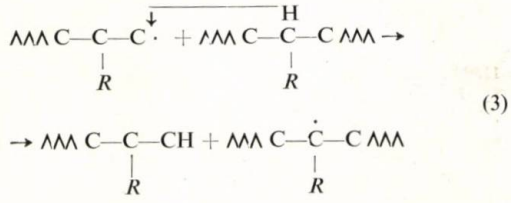
rezultă că reacţia de depolimerizare va fi favorizată în seria:

poliizobutenă > polipropenă > polietenă

aşa cum se constată şi din datele experimentale.

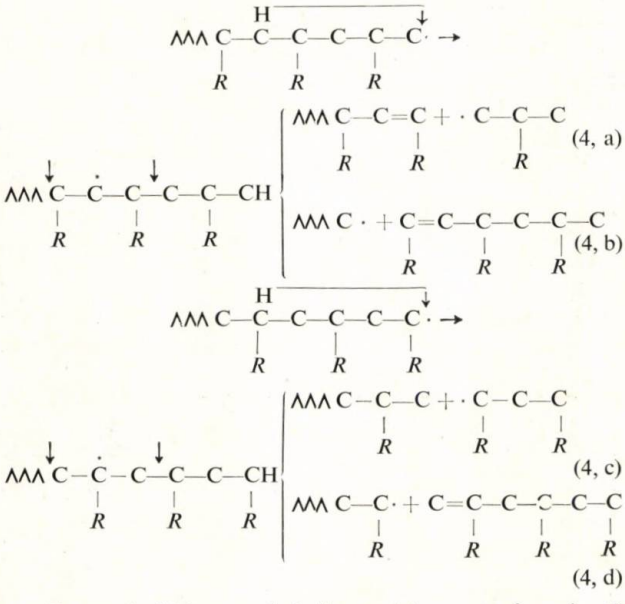
Afară de reacţia de depolimerizare, macroradicalii formaţi prin ruperea termică iau parte la reacţii de transfer de hidrogen inter- sau intramoleculare. Participarea macroradicalilor la reacţiile de transfer de hidrogen depinde de capacitatea radicalului de a extrage hidrogen şi de prezenţa în catenă a hidrogenilor labili. În acest sens radicalii primari sînt mai reactivi decît cei secundari, iar hidrogenii legaţi de carbonii terţiari pot fi extraşi mai uşor decît cei legaţi de carbonii secundari. Reacţiile de transfer

de hidrogen pot avea loc intermolecular, cu formarea unui alcan și a unui radical terțiar mai puțin reactiv:



(3)

sau intramolecular, cu formarea unui alt radical, care la rîndul său se descompune prin sciziune β:



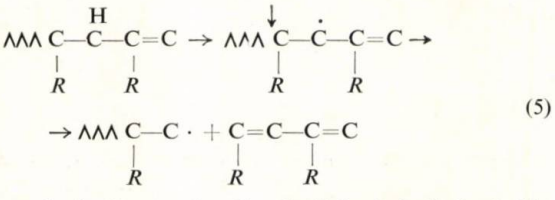
(4, a)

(4, b)

(4, c)

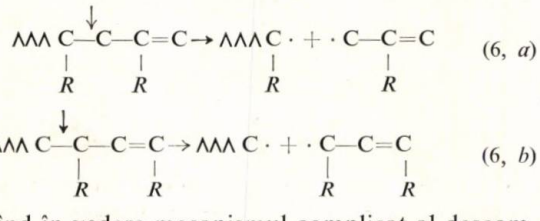
(4, d)

Extracția hidrogenului din poziția γ este favorizată steric [37]. Datorită labilității hidrogenului metilenic din poziția α, olefinele formate în aceste reacții pot să participe în reacții de transfer de hidrogen. Radicalii astfel formați duc prin sciziune β la diene substituite:



(5)

Întrucît legătura C—C aflată în β față de dubla legătură este slăbită, este posibilă scindarea acesteia cu formarea unui radical mono- sau disubstituit:



(6, *a*)

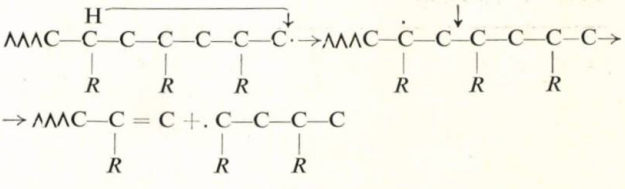
(6, *b*)

Avînd în vedere mecanismul complicat al descompunerii termice, este clar că analiza produselor de piroliză nu poate furniza date suficiente asupra structurii polimerului. Nici informațiile privitoare la mecanismul degradării nu sînt pe deplin satisfăcătoare, deoarece reacții diferite pot da naștere aceluiași compus. Pe baza datelor experimentale se poate însă aprecia contribuția reacțiilor competitive — depolimerizare și transfer de hidrogen — la degradarea polimerului, obținîndu-se pe această cale informații asupra structurii sale. Analiza produselor de degradare duce la următoarele observații:

1. Polietena pirolizată are o structură liniară. O structură ramificată ar fi dus la obținerea unor hidrocarburi cu structura izo în produsele de degradare, fapt care nu a fost observat experimental.

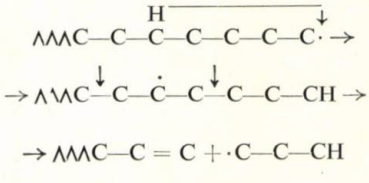
2. Atît la polietenă cît și la polipropenă cantitățile importante de monomeri dovedesc că în condițiile noastre de piroliză reacția de depolimerizare este importantă. Procentul de monomeri obținut în ambele cazuri depășește cu mult pe cel indicat în datele din literatura de specialitate. După cum era de așteptat, depolimerizarea este însă mult mai pronunțată la polipropenă decît la polietenă.

3. În cazul polipropenei, cantitatea mult mai mare de *n*-pentan față de aceea de *i*-butan găsită în produsele de piroliză indică că reacțiile de tip (4, *c*) sînt favorizate față de cele de tip (4, *a*). Afirmația este întărită de faptul că și izobutena formată în reacția de tip (6, *a*) depășește cu mult pentenele 2, formate în reacția de tip (6, *b*). Aceasta pare să arate că monoradicalii primar și secundar formați la ruperea termică a polipropenei au reactivități apropiate, și ca atare labilitatea hidrogenului este determinantă în reacțiile de transfer de hidrogen. Se explică astfel și cantitatea mare de izohexan (probabil 2-metilpentan) care apare la piroliză. El provine din reacția de transfer intermolecular a unui atom de hidrogen din poziția 6 în poziția 1 a macroradicalului primar, urmat de sciziunea în β a radicalului nou format:



Metanul și etanul apar în pirolizat din radicalii metil și etil proveniți din ruperea unor radicali mai mari [38].

4. În cazul polietenei, cantitățile mari de propan și de hexan indică preponderența reacției de transfer intramolecular al hidrogenului de la carbonul 5, urmată de sciziune în β:



Tot astfel se explică formarea hexenei [reacția (4, *b*) și (4, *d*)]. Propena ia probabil naștere prin ruperea în β a olefinelor formate după reacții de tip (6), iar 1,3-butadiena tot din olefine prin reacții de tip (5).

Procentul relativ ridicat în n-butan și butenă (precum și în n-pentan și pentenă) arată probabil existența unor reacții de transfer intermolecular de hidrogen de la carbonul 6 și 7. Există însă și posibilitatea intervenției unor reacții cu transfer de hidrogen intermolecular.

5. Examinarea cromatogramelor executate pe diferite coloane arată că polietena și polipropena prezintă pirograme caracteristice, permițînd identificarea lor. De asemenea, existența unor compuși caracteristici în produsele de piroliză și o distribuție diferită a produselor comune indică posibilitatea aplicării metodei la studiul copolimerilor etenă-propenă.

Această modificare a piroramelor se datorește, desigur, prezenței unităților structurale diferite în copolimer, care intervin în transferul de lanț, implicit în reacția de degradare.

Concluzii

1. Lucrarea descrie un dispozitiv de piroliză ușor de realizat, adaptabil la un cromatograf de gaze în scopul studiului pirolizei polimerilor.

2. Se prezintă primele date obținute în studiul structurii polietenei și polipropenei, arătîndu-se posibilitatea identificării lor.

3. Se discută reacțiile de piroliză, arătîndu-se posibilitatea de studiu al copolimerilor $C_2 - C_3$ și se indică necesitatea introducerii metodei statistice pentru interpretarea pirogramelor.

Bibliografie

1. Madorski, S. Thermal degradation of organic polymers, Intersc. Publ. New York, 1964.
2. Jellinek, H. Degradation of vinyl polymers, Academic Press, New York, 1953.
3. Grassie, N. Chemistry of high polymer degradation processes, Butterewarths Scient. Publ, London, 1956.
4. Wall, L. A. Analytical Chemistry of Polymers, partea a II-a, editor G.M. Kline, Interscience, New York, 1962.
5. Simha, R. și Wall, L. A. Catalysis, VI, editor P. H. Emmet-Reinhohd Publ., New York, 1958.
6. Zaharia, M. și Săndulescu, D., în curs de publicare.
7. Parriss, W. H., Holland, P. D. În: Brit. Plastics, **33**, 1960, p. 372.
8. Mlejnek, O. În: Chem. Průmysl, **11**, 1961, p. 604.
9. Cobler, J. G. și Samsel, E. P. În: SPE Trans **2**, 1962, p. 145.
10. Angelis, G. D. E., Ippoliti, P. și Spina, N. Ricerca Scientifica, **28**, 1958, p. 1 444.
11. Nelson, D., Lee, J. și Kirk, P. În: Microchem. J. **6**, 1962, p. 225.
12. Groten, B. În: Anal. Chem., **36**, 1954, p. 1 206.
13. Voigt, J. În: Kunststoffe, **54**, 1964, p. 2.
14. Voigt, J. În: Kunststoffe, **51**, 1961, p. 18.
15. Voigt, J. În: Kunststoffe, **51**, 1961, p. 314.
16. Feuerberg, H. și Weigel, H. În: Kautschuk Gummi, **15**, 1962, p. T 276.
17. Hulot, H. și Lebel, P. În: Rubber Chem. Technol., **37**, 1964, p. 297.
18. Barrall, E. M., Porter, R. S. și Johnson, J. F. În: Anal. Chem., **34**, 1962, p. 1 179.
19. Voigt, J. În: Kunststoffe, **54**, 1962, p. 2.
20. Neumann, E. W. și Nadeau, H. G. În: Anal. Chem., **35**, 1963, p. 1 454.
21. Kysel, O. și Durdovic, V. În: Chem. Zvesti, **19**, 1965, p. 570.
22. Hlopiankina, M. S. și colab. În: Plasticeskie Massi, **9**, 1961, p. 9.
23. Moiseev, V. D., Neiman, M. B. și Kriukova, A. I. În: Visokomolekul. Soedin. **1**, 1958, p. 1 552.
24. Cieplinski, E. W., Ettre, L. S., Kolb, B. și Kemmner, G. În Z. Anal. Chem., **205**, 1964, p. 357.
25. Kolb, B. și colab. În: Z. Anal. Chem., **209**, 1965, p. 302.
26. Van Schooten, I. și Kenenhuis, J. În: Polymer, **6**, 1965, p. 343.
27. Orienovski, P. și Kysel, O. În: Chem. Zvesti, **17**, 1963, p. 912; **18**, 1964, p. 512.
28. Orienovski, P. În: Coll. Czeskoslov. Chem. Commun, **31**, 1966, p. 928.
29. Barlow, A., Lehrle, R. și Robb, J. În: Polymer, **2**, 1961, p. 27.
30. Strassburger, J., Brauer, G., Tryon, M. și Forziati, A. În: Anal. Chem., **32**, 1960, p. 454.
31. Bombaugh, J., Cook, C. și Clampitt, B. În: Anal. Chem. **35**, 1963, p. 1 834.
32. Kahn, W. În: Ber. **21**, 1930, p. 1 503.
33. Montroll, E. și Simha, R. În: J. Chem. Phys., **22**, nr. 8, 1940, p. 721.
34. Monnerie, L. În: J. Chim. Phys. **62**, 1965, P. 53.
35. Simha, R., Wall, L. A. și Blatz, P. I. În: J. Polymer Sci., **5**, 1950, p. 615.
36. Wall, L. A. și Strauss, S. I. În: J. Polymer Sci., **44**, 1960, p. 313.
37. Willbourn, A. H. În: J. Polymer Sci., **34**, 1959, p. 592.
38. Nenițescu, C. D. Tratat elementar de chimie organică, **I**, Ed. tehnică, București, 1956, p. 298.

În unitățile industriei chimice s-au aplicat în anul 1966 peste 3 420 de invenții și inovații care au generat economii în valoare de 185 808 000 lei.

Printre cele mai importante invenții aplicate se numără: procedeu și instalație pentru obținerea stirenului de înaltă puritate din produsele secundare petrochimice, care a adus economii în valoare de 61 mil. lei. O altă invenție este procedeul de obținere a Carbetoxului prin crearea căruia s-a realizat o nouă ramură de insecticide în industria noastră chimică — insecticidele organofosforice. În industria de medicamente s-a realizat invenția privind procedeul de obținere a penicilinelor cu acțiune întîrziată — Moldamin. O altă invenție se referă la rețeta și procesul tehnologic de obținere a Acrinitului — produs pelicular cu întărire la rece, utilizat în protecția anticorosivă.

Un succes însemnat obținut de colectivul Uzinei de produse sodice-Govora este rentabilizarea producției, în condițiile realizării unor produse de înalt nivel calitativ. Astfel, prin modificarea tehnologiei de spălare și dezincrustare la coloanele de carbonatare s-a obținut sodă calcinată cu un conținut de 30 g oxizi de fier la o tonă, ceea ce corespunde caracteristicilor calității «extra». Pentru sporirea conținutului de hidroxid de sodiu s-a construit un dozator cu patru viteze și s-a montat o rețea de abur la caustificatoarele verticale, obținîndu-se, în final, un randament de caustificare cu 5—6% mai mare. De asemenea, s-au modificat și schema tehnologică a stației de evaporare, precum și instalația de spălare a bicarbonatului de sodiu. Îmbunătățirea calității acestui produs i-a sporit competitivitatea pe piața mondială, precum și gradul de rentabilitate.

O acțiune intens susținută au constituit-o atingerea și depășirea parametrilor proiectați. La soda calcinată, capacitatea de producție a fost depășită cu 48% față de proiect, iar la carbonatul de sodiu brut cu 33%. Principalele perfecționări aduse procesului tehnologic au fost: modificarea la distiler și mărirea capacității de producție a instalației de distilare. Se obține astfel un spor de producție la soda calcinată de 20 000 t anual.

Înființat de curînd, Institutul de cercetări și proiectări pentru industria metalelor rare și neferoase a obținut rezultate însemnate, ca: stabilirea tehnologiei de prelucrare a concentratelor colective de la Leșul Ursului, stabilirea tehnologiilor de extracție a unor metale din subprodusele metalurgiei neferoase, proiectarea de noi instalații.

Institutul a asigurat documentația de extracție necesară dezvoltării cîtorva obiective de importanță republicană, ca, de exemplu: dezvoltarea Uzinei de alumină-Oradea, dezvoltarea Uzinei de aluminiu-Slatina, secția de rafinare electrolitică a plumbului de la Copșa Mică. Șantierele noilor instalații ale industriei metalelor neferoase au dispus la sfîrșitul anului trecut de un volum de documentații pus la dispoziție de institut, reprezentînd 82% din planul anului 1967.

Paralel cu ponderea documentațiilor pentru șantiere, institutul se ocupă de noile șantiere ce trebuie deschise în anii 1967 și 1968. Dintre obiectivele noi ce vor fi atinse în cursul acestui an se menționează: dezvoltarea uzinei de cupru de la Baia Mare, instalația de prelucrare a concentratelor colective de tip Leșul Ursului și altele.

În institut se întreprind cercetări în vederea valorificării unor zăcăminte de metale neferoase care vor fi puse în curînd în exploatare și pentru care urmează să se construiască instalații metalurgice corespunzătoare. De asemenea, sînt în fază înaintată cercetări pentru valorificarea metalelor rare (germaniu, seleniu) din subproduse de metalurgie neferoasă.

Printre studiile întreprinse în institut se mai numără realizarea unei instalații de valorificare complexă a cenușilor de pirită care pînă acum erau considerate deșeuri. Prin prelucrarea acestora se vor obține cantități însemnate de metale neferoase comune și prețioase, concomitent cu realizarea unui minereu de fier valoros pentru industria noastră siderurgică.

F. W. Wright*

SCHIMBĂTOARE DE CĂLDURĂ CU PLĂCI

CONCEPȚIE ȘI PERFORMANȚE ÎN COMPARAȚIE CU ALE ALTOR TIPURI DE SCHIMBĂTOARE DE CĂLDURĂ

Instalațiile industriale moderne folosesc din ce în ce mai mult schimbătoarele de căldură cu plăci la care etanșarea se face cu ajutorul garniturilor. Datorită robusteței lor, aceste schimbătoare au fost adoptate mai ales la operațiile continue care impun un randament ridicat și în special în cazul de transfer lichid-lichid.

Coeficientul de transfer termic raportat la unitatea de suprafață și costul aparatului sînt comparabile cu elementele corespunzătoare ale altor tipuri de schimbătoare de căldură și în special cu cele ale schimbătoarelor tubulare. În afara acestor două elemente menționate — care se dovedesc adesea cele mai decisive pentru determinarea aparatului care urmează a fi adoptat pentru realizarea unui scop dat — pot fi luate în considerație și alte elemente, și anume: ocuparea unui spațiu redus, flexibilitate în exploatare și întreținere ușoară. Schimbătorul de căldură cu plăci răspunde acestor caracteristici esențiale prin faptul că este construit din elemente unitare (plăci) standardizate.

Din punctul de vedere al transferului termic, partea principală a aparatului este ansamblul plăcilor, fiecare placă constituind o unitate de suprafață de transfer. Cele două fluide care participă la transferul termic circulă alternativ între plăci succesive. Din punctul de vedere al concepției aparatului, problema fundamentală este izolarea circuitului primului fluid de cel de-al doilea. Fiecare placă trebuie să aibă rezistență mecanică suficientă, pentru a rezista la diferența de presiune la care este supusă suprafața metalică și o astfel de configurație geometrică încît curgerea fluidului printre plăci să fie cît se poate de turbulentă.

În figura 1 se redă modul cum circulă fluidele printr-un schimbător cu plăci. Fiecare placă este prevăzută cu cîte patru orificii, cîte unul în fiecare colț. O garnitură montată într-o canelură periferică asigură etanșeitatea și stabilește traseul fiecărui fluid prin pachetul de plăci de la orificiul de intrare pînă la cel de ieșire. Plăcile sînt prevăzute cu caneluri obținute prin ambutisare care întăresc tabla și fac ca în spațiul dintre plăci curgerea fluidelor să fie turbulentă. În porțiunea cu caneluri sînt dispuse puncte de contact între plăci adiacente. Punctele de contact și canelurile împiedică distrugerea plăcilor sub efectul diferențelor de presiune. Este importantă menținerea riguroasă a distanței dintre plăci, care este foarte mică, de obicei între 1,5 și 5 mm, deoarece orice variație a acesteia influențează transferul termic și implică pierderi de sarcină.

Plăcile sînt montate într-un suport care este în fond o presă mecanică. O serie de bare asigură sprijinul și ghidajul plăcilor în suport, iar strîngerea ansamblului se realizează cu tiranți sau buloane. În suport sînt încorporate elemente tubulare care corespund orificiilor plăcilor. Prin racorduri montate în ansamblul plăcilor sînt posibile intrări și ieșiri suplimentare ale fluidelor, astfel încît într-o aceeași construcție pot avea loc mai multe transferuri termice distincte.

Cînd fluidele circulă în contracurent, schimbul de calorii este maxim. Fiecare fluid este împărțit inițial în două circuite egale și paralele « pasaje ». Ansamblul a două pasaje formează o « trecere » (figura 1 reprezintă două treceri în serie). Prin perforarea corespunzătoare a colțurilor plăcilor este posibilă orice combinație a unui oarecare număr de « treceri » în serie, cuprinzînd fiecare un oarecare număr de « pasaje » în paralel, conform aplicației dorite.

Coeficienții de transfer termic ai schimbătoarelor cu plăci au valori mai ridicate, și volumele necesare amorsării lor sînt mai scăzute decît la schimbătoarele tubulare echivalente. În plus, aparatele tubulare necesită uneori pentru suport schelete importante, în timp ce, în general, schimbătoarele cu plăci sînt autoportante.

Accesul la toate plăcile este posibil prin desfacerea buloanelor de strîngere, reușind astfel ca plăcile să alunece de-a lungul barelor de ghidaj superioare și inferioare. Această operație necesită foarte puțin spațiu suplimentar și, o dată ansamblul demontat, plăcile pot fi introduse sau scoase în cîteva secunde. Comparația din acest punct de vedere este în favoarea schimbătorului cu plăci, deoarece la schimbătorul tubular demontarea fasciculului necesită în general un spațiu liber de aceeași lungime cu aceea a țevilor.

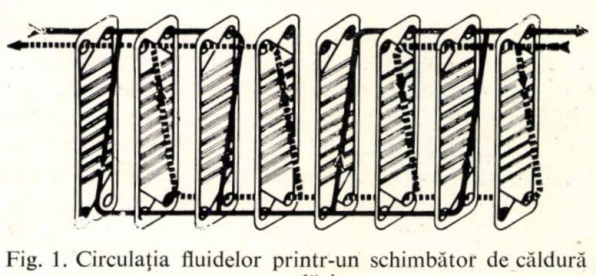


Fig. 1. Circulația fluidelor printr-un schimbător de căldură cu plăci:
——— un lichid care trebuie răcit; - - - - - - fluidul de răcire care circulă în contracurent.

* Inginer cercetător principal. Marea Britanie

Comoditatea accesului și ușurința modificării dispoziției plăcilor interesează în mod special pe cei care intenționează să modifice ulterior funcționarea aparatului. Nu numai suprafața totală poate fi ușor modificată, dar se poate obține orice fel de dispunere a trecerilor fluidelor prin folosirea plăcilor la care nu au fost prevăzute orificii de intrare sau de ieșire.

În general, trei sau patru plăci, avînd diferite dispoziții ale orificiilor deschise sau închise, permit încercarea a numeroase variante ale trecerilor fluidelor.

Curățare, întreținere și reparații

Toate suprafețele de transfer ale unui aparat cu plăci sînt complet accesibile. Dimpotrivă, în cazul schimbătoarelor tubulare, o verificare amănunțită este deseori imposibilă. Dacă spațiul disponibil este limitat, plăcile pot fi scoase una cîte una și transportate într-un loc mai comod pentru întreținere.

În general, singura operație puțin complicată de întreținere care necesită demontarea plăcilor este înlocuirea garniturilor. Frecvența cu care trebuie făcută această operație depinde de numeroși factori și în special de presiunea de lucru, de temperatură și de frecvența demontărilor. Rezistența chimică a garniturii prezintă o mai mică importanță, deoarece se oferă o gamă largă de materiale posibile pentru garnituri.

Pentru a controla eventualele coroziuni, suprafețele de transfer termic pot fi examinate fără dificultate. Plăcile corodate pot fi imediat înlocuite, asigurîndu-se astfel funcționarea schimbătorului.

Cheltuieli de investiție

Materialul folosit pentru confecționarea plăcilor are, în general, o grosime mai mică decît cel folosit pentru confecționarea țevilor. Deci, dacă se compară prețurile de revenire ale schimbătoarelor cu plăci cu ale schimbătoarelor tubulare, rezultă două avantaje în favoarea primelor. În primul rînd, la o suprafață de transfer dată, greutatea de metal este mai mică, și în al doilea rînd coeficientul de transfer fiind mai bun, este necesară o suprafață mai mică, ceea ce contribuie în plus și la micșorarea greutății metalului. De asemenea, cheltuielile de instalare sînt mai mici la aparatele cu plăci decît la cele tubulare, deoarece primele sînt în general autoportante.

Plăcile și suportul

Există un mare număr de plăci de mărimi diferite. Fiecare mărime corespunde la o tablă ambutisată, studiată cu grijă pentru a permite producția de serie și a fi adaptabilă unui mare număr de aplicații de transfer. Ambutisarea fiind o operație costisitoare, se obișnuiește ca pornind de la o mărime dată să se confecționeze plăci puțin diferite, pentru a răspunde unui număr mai mare de situații. De exemplu, două tipuri de placă pot diferi prin spațiul liber dintre ele.

Plăcile pot fi confecționate din diferite materiale care pot fi ambutisate pentru obținerea canelurilor dorite. Pentru ape sărate este folosit curent bronzul de aluminiu, iar pentru lichidele foarte corosive, titanul. Nichelul și aliajul Monel sînt de asemenea folosite.

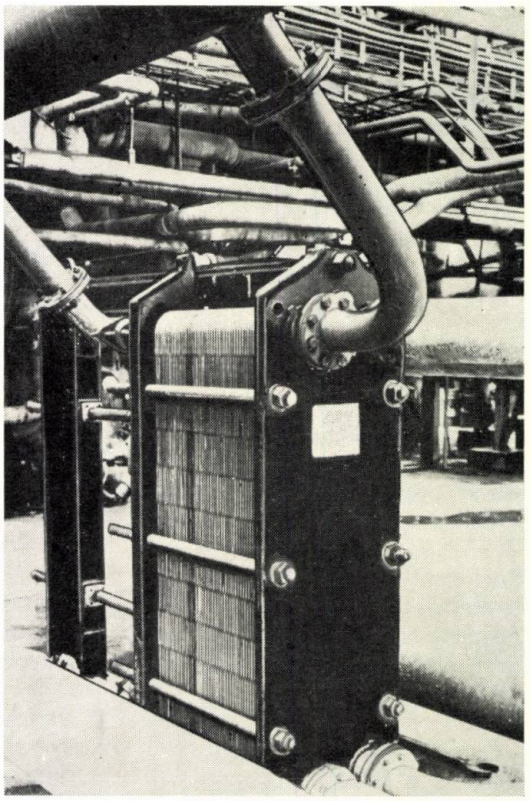


Fig. 2. Schimbător de căldură cu plăci A.P.V. Paraflow pentru răcirea soluțiilor apoase de amoniac (Imperial Chemical Industries Ltd., Dep. Coloranți, Anglia).

Pentru fiecare dimensiune de plăci este necesar să se dispună de mai multe tipuri de suporturi. Suporturile sînt dimensionate pentru condițiile foarte variate întîlnite în practica industrială.

Garnituri și adezivi

Materialele cel mai frecvent utilizate pentru garnituri sînt cauciucul natural — paracrilic și butilic. Totuși, acestea pot fi folosite numai între anumite limite de temperatură. Recenta apariție a garniturilor pe bază de fibre de amiant comprimate constituie un progres important, deoarece acestea rezistă la o temperatură mai ridicată și permit folosirea solvenților organici în schimbătoarele de căldură.

Pentru asigurarea îmbinării între diferitele materiale care constituie placa și cele care constituie garnitura, au fost puse la punct diverse formule de adezivi ținînd seama de condițiile de presiune, de temperatură și de acțiunea chimică.

Aplicații

În figura 2 este prezentat un schimbător cu plăci A.P.V. Paraflow de dimensiune mare, pentru răcirea soluțiilor apoase de amoniac. Un astfel de schimbător poate avea mai mult de 184 m^2 suprafață de transfer efectivă.

În acest articol au fost subliniate detaliile constructive, modul de funcționare și avantajele economice ale schimbătorului de căldură cu plăci, acestea fiind apreciate din ce în ce mai mult.

L. Badea

Calculul coeficientului de transfer de masă între particule şi fluid în strat fluidizat

Stabilirea unor relaţii pentru determinarea coeficientului de transfer de masă între particule şi fluid în strat fluidizat prezintă o deosebită importanţă în calculul tehnologic al unor operaţii frecvent folosite în industrie, cum este, de exemplu, desorbţia vaporilor sau gazelor de pe particule de adsorbant prin fluidizare cu gaze uscate.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat modul de calcul al coeficientului de transfer de masă între fluid şi particule în strat fluidizat (coeficientul de transfer de masă în cazul adsorbţiei vaporilor sau gazelor pe particule de adsorbant prin fluidizare cu fluidul care conţine vaporii sau gazele respective).

Transferul de masă în regim staţionar

Admiţînd modelul de amestecare a particulelor şi fluidului descris în lucrarea [1], se consideră că amestecarea fluidului este neglijabilă în raport cu înălţimea stratului fluidizat, iar a particulelor este completă şi rapidă.

Rezultă că, în cazul transferului de masă între particule şi fluid în strat fluidizat, concentraţia componentului în fluid * creşte de la valoarea $y_i = 0$ (fracţia molară la intrarea în stratul fluidizat, care corespunde fluidului complet lipsit de component) la valoarea y_e (fracţia molară la ieşirea din strat), iar concentraţia la echilibru y^* este constantă în oricare punct din stratul fluidizat. Pe porţiunea infinitezimală dZ din înălţimea stratului, concentraţia componentului în fluid y (într-un punct oarecare) se măreşte cu dy, iar concentraţia la echilibru y^* este constantă (fig. 1). În oricare punct din strat $y < y^*$.

Se poate scrie:

$$dq = W\,dy \tag{1}$$

$$dy^* = 0 \tag{2}$$

$$dq = -K_c\,(y - y^*)\,a\,dZ, \tag{3}$$

în care:

q este debitul de component transferat, mol/s;

W — debitul fluidului, mol/s;

K_c — coeficientul de transfer de masă, mol/s. unitatea de diferenţă de fracţie molară. cm²;

a — suprafaţa particulelor raportată la unitatea de înălţime a stratului fluidizat, cm²/cm.

Ecuaţia (3) este ecuaţia generală prin care este exprimat transferul de masă de la particule la fluid în strat fluidizat în unitatea de timp, într-o porţiune infinitezimală dZ din înălţimea stratului fluidizat.

* Substanţa sub formă de gaze sau vapori, reţinută de către particule, care este transferată de la acestea la fluid.

Printr-un raţionament identic cu cel expus pentru transferul de masă de la fluid la particule (adsorbţie) [1] se obţin următoarele rezultate:

$$\ln\frac{y^* - y_e}{y^*} = \frac{K_c\,aZ}{W} \tag{4}$$

$$q = W[y^* - (y^* - y_e)] \tag{5}$$

$$q = K_c A \Delta y_m \tag{6}$$

în care:

$$\Delta y_m = \frac{y^* - (y^* - y_e)}{\ln\dfrac{y^*}{y^* - y_e}} = \frac{y_e}{\ln\dfrac{y^*}{y^* - y_e}} \tag{7}$$

este media logaritmică a diferenţelor fracţiilor molare ale componentului în fluid şi la echilibru la intrarea şi la ieşirea din stratul fluidizat.

$$K_c = \frac{W}{A}\ln\frac{y^*}{y^* - y_e} \tag{8}$$

Cînd fluidul este gaz:

$$K = \frac{W}{AP}\ln\frac{p^*}{p^* - p_e} \tag{9}$$

$$K' = \frac{W}{mP}\ln\frac{p^*}{p^* - p_e} \tag{10}$$

unde:

$A = aZ$ este suprafaţa totală a particulelor din strat, cm²;

P — presiunea totală a amestecului fluid-component, torr;

p_e — presiunea parţială a componentului în fluid, la ieşirea din strat;

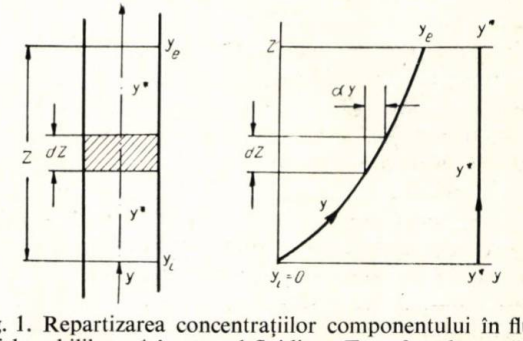


Fig. 1. Repartizarea concentraţiilor componentului în fluid y şi la echilibru y^* în stratul fluidizat. Transfer de masă de la particule la fluid.

p^* — presiunea parțială a componentului în fluid, la echilibru;
m — masa particulelor din strat, g;
K — coeficientul de transfer de substanță, mol/cm²·s·torr;
K' — coeficientul de transfer de substanță, mol/g. storr.

Ecuația (8) a fost aplicată de către Mc. Cune și Wilhelm [3] pentru calculul coeficientului de transfer de masă între particule de β-naftol și apă în strat fluidizat. Pentru concentrația la echilibru y^* au fost luate valorile concentrației de β-naftol în apă la saturație.

Ecuația (9) a fost aplicată de către Resnick și White [5] pentru calculul coeficientului de transfer de masă între particule de naftalină și aer, bioxid de carbon sau hidrogen în strat fluidizat, și de către Chu, Kalil și Wetterath [2] pentru calculul coeficientului de transfer de masă între particule din diferite materiale învelite cu naftalină și aer în strat fluidizat. Pentru presiunea parțială la echilibru p^* au fost luate valorile presiunii de vapori ale naftalinei la temperatura respectivă a stratului fluidizat.

Ecuațiile (8), (9) și (10) implică un strat fluidizat omogen, condiții izoterme și regim staționar. Ele sînt valabile cu condiția ca suprafața particulelor A (respectiv masa acestora m) și debitul fluidului W să fie constante. În realitate, masa particulelor scade cu cantitatea corespunzătoare de component transferată, iar debitul fluidului crește cu cantitatea respectivă de component transferată. Condiția menționată este însă îndeplinită în majoritatea aplicațiilor industriale, datorită concentrațiilor reduse de component în fluid în stratul fluidizat.

Kettenring, Manderfield și Smith [4] au determinat coeficientul de transfer de masă între particule de gel de silice sau de alumină activată saturate cu apă și aer uscat cu ajutorul ecuației (3), înlocuind în aceasta valorile fracțiilor molare prin valorile corespunzătoare ale presiunilor parțiale și integrînd pentru toată înălțimea stratului fluidizat:

$$K = -\frac{q}{a\int_0^{Z^*} (p - p^*)\, dZ} \qquad (11)$$

Z^* fiind înălțimea stratului fluidizat la care presiunea parțială a componentului în gaz este egală cu presiunea parțială la echilibru, cm.

Valoarea integralei din ecuația (11) a fost determinată reprezentînd grafic relația dintre presiunea parțială a vaporilor de apă în aer p și înălțimea stratului fluidizat și planimetrînd suprafața dintre curba respectivă și dreapta orizontală care reprezintă presiunea parțială a vaporilor de apă în aer la echilibru p^*. Valorile lui p au fost calculate pentru aceleași puncte din stratul fluidizat pentru care au fost cunoscute temperaturile, din bilanțul termic al coloanei de fluidizare, considerînd condiții adiabatice*. Pentru mărimea p^* au fost luate valorile presiunii parțiale a vaporilor de apă în aer la ieșirea din stratul fluidizat.

* Instalația a fost folosită și pentru studiul transferului de căldură gaz-solid. În acest scop s-a măsurat temperatura gazului în diferite puncte ale stratului cu ajutorul unor termocupluri.

Transferul de masă în regim nestaționar

Ecuațiile (8), (9), (10) și (11) se referă la regimul staționar de transfer de masă, deoarece s-a presupus că atît concentrația componentului în fluid (respectiv presiunea parțială a componentului în gaz), cît și concentrația la echilibru (respectiv presiunea parțială la echilibru) nu variază în timp. Un astfel de regim este în cazul sublimării particulelor prin fluidizare cu gaze sau al dizolvării particulelor prin fluidizare cu lichid.

În cazul desorbției vaporilor sau gazelor de pe particule de adsorbant fluidizate cu gaz uscat, mărimea y^* (respectiv mărimea p^*) variază în timp, iar mărimea y (respectiv mărimea p) variază simultan și în timp și în raport cu înălțimea stratului fluidizat.

Mărimea y variază în raport cu înălțimea stratului fluidizat de la valoarea sa la intrarea în strat $y_i = 0$ (care corespunde fluidului lipsit de component) pînă la valoarea sa la ieșirea din strat y_e. Mărimea y_e variază în intervalul de timp $0 - \tau$ de la valoarea y_{eo} la valoarea $y_{e\tau}$.

Amestecarea particulelor considerîndu-se completă și rapidă, concentrația la echilibru y^* la un moment oarecare este constantă în oricare punct din stratul fluidizat și crește în intervalul de timp $0 - \tau$ de la valoarea y_0^* la valoarea y_τ^*.

Se poate considera că într-un interval de timp foarte scurt $d\tau$ transferul de masă se face în regim staționar.

Cantitatea de component transferat de la particule la fluid în intervalul de timp $d\tau$, într-un strat fluidizat cu înălțimea Z, este dată de ecuațiile:

$$dQ = K_c a Z\, \Delta y_m\, d\tau \qquad (12)$$

$$dQ = -m dc \qquad (13)$$

$$dQ = W y_e\, d\tau \qquad (14)$$

c fiind cantitatea de component transferată raportată la unitatea de masă a particulelor, mol/g.

Printr-un raționament similar cu cel expus anterior pentru transferul de masă de la fluid la particule în strat fluidizat, în regim nestaționar [1], se obțin următoarele rezultate:

$$\ln \frac{y^*}{y^* - y_e} = \frac{K_c a Z}{W} \qquad (15)$$

$$B = \frac{y^*}{y^* - y_e} \qquad (16)$$

$$Q = K_c a Z\, \Delta y'_m \frac{(B - 1)}{B \ln B} \qquad (17)$$

în care $\Delta y'_m$ este o medie definită de ecuația:

$$\Delta y'_m = \frac{y_0^* - y_\tau^*}{\ln \dfrac{y_0^*}{y_\tau^*}} \qquad (18)$$

$$K_c = \frac{Q \ln \frac{y_0^*}{y_\tau^*} B \ln B}{A\left(y_0^* - y_\tau^*\right)(B-1)\tau} \qquad (19)$$

$$K = \frac{Q \ln \frac{p_0^*}{p_\tau^*} B' \ln B'}{A\left(p_0^* - p_\tau^*\right)(B'-1)\tau} \qquad (20)$$

$$K' = \frac{Q \ln \frac{p_0^*}{p_\tau^*} B' \ln B'}{m\left(p_0^* - p_\tau^*\right)(B'-1)\tau} \qquad (21)$$

în care:

$$\ln B' = \ln \frac{p^*}{p^* - p_e} = \frac{KAP}{W} = \frac{K'mP}{W}$$

Ecuațiile (19), (20) și (21) pot fi folosite pentru calculul coeficientului de transfer de masă între particule și fluid în strat fluidizat, în regim nestaționar. Rezolvarea ecuațiilor (19), (20) și (21) se poate face prin încercări succesive, considerîndu-se provizoriu cunoscute valorile constantei B, respectiv B'.

Deoarece — în cazul desorbției gazelor sau a vaporilor de pe particule de adsorbant prin fluidizare cu gaz — efectul de difuziune al moleculelor din interiorul porilor particulelor și de pe suprafața porilor acestora în gaze scade pe măsura desorbției componentului, valorile coeficientului de transfer de masă calculate cu ecuațiile (19), (20) și (21) scad cu scăderea conținutului de component (adsorbat) C al particulelor.

Din această cauză, coeficientul de transfer de masă între particule de adsorbant și gaz în strat fluidizat, prin fllmul de gaze care se formează la suprafața particulelor, se determină prin extrapolarea mărimii K_c (respectiv K și K') corespunzătoare unui conținut de component al particulelor la saturație pe baza curbelor care reprezintă variația lui K_c în funcție de C.

Ecuațiile (20) și (21) au fost aplicate de autor pentru calculul valorilor coeficientului de transfer de masă la desorbția vaporilor de apă de pe particule de gel de silice și vaporilor de alcool etilic de pe particule de cărbune activ prin fluidizare (în ambele cazuri) cu aer uscat. În acest scop au fost folosite datele experimentale obținute într-o instalație de laborator realizată în cadrul Catedrei de procedee și aparate din Institutul politehnic « Gheorghe Gheorghiu-Dej ». Valorile coeficientului de transfer de masă au fost cuprinse între $0{,}66 \cdot 10^{-8}$ și $4{,}82 \cdot 10^{-8}$ moli/s · cm². torr, respectiv $1{,}83 \cdot 10^{-6}$ și $13{,}8 \cdot 10^{-6}$ moli/s · g. torr.

Bibliografie

1. Badea, L. În: Rev. Chim., **17**, 1966, p. 486.
2. Chu, J. C., Kalil, J. și Wetterath, W. A. În: Chem. Eng. Progress, **49**, 1953, p. 141.
3. Mc. Cune, L. K. și Wilhelm, R. H. În: Ind. Eng. Chem., **41**, 1949, p. 1 124.
4. Kettenring, E. N., Manderfield, E. L. și Smith, J. M. În: Chem. Eng. Progress, **46**, 1950, p. 139.
5. Resnick, W. și White R. R. În: Chem. Eng. Progress, **45**, 1949, p. 377.

CĂRȚI NOI

J. KUNISCH, L. DÖHRING și G. HERMANN: **Organische Chemie** (Chimia organică, ed. a 2-a, VEB Deutscher Verlag für Grundstoff industrie, Leipzig, 1966, 459 p., 53 fig., format 230 × 165 mm

Destinată ca manual pentru școlile de ingineri din Republica Democrată Germană, lucrarea « CHIMIA ORGANICĂ », elaborată de J. Kunisch și colaboratorii, cuprinde un bogat material sistematizat, astfel încît să corespundă cît mai bine scopului ei didactic. La elaborarea lucrării, s-a pus accent pe prezentarea materialului în lumina concepțiilor moderne ale chimiei organice pentru ca studentul care dorește să-și lărgească orizontul lui științific să poată să înțeleagă o documentație mai de specialitate. Din această cauză, materialul cuprins în carte depășește uneori nivelul unui manual cerut de școli de ingineri, fără însă să atingă nivelul manualelor universitare.

Materialul lucrării este tratat în 48 de capitole. Primele capitole introduc cititorul în domeniul chimiei organice, făcîndu-i cunoscut caracteristicile specifice compușilor organici, analiza elementară etc.; atenție deosebită s-a dat explicării legăturii chimice în chimia organică. Sistematizarea următoare a materialului se face ținînd seama de natura hidrocarburilor. De aceea, după descrierea hidrocarburilor saturate și nesaturate, se trece la descrierea derivaților funcționali ai acestora: derivați halogenați, compuși organo-metalici, alcooli, eteri, esterii acizilor anorganici, compuși cu sulf, nitroderivați, amine, nitrili, aldehide și cetone, acizi carboxilici și derivații acestora (capitol care cuprinde și prezentarea acizilor carboxilici cu funcțiuni mixte, ca de exemplu: acizii hidroxicarboxilici, aminoacizii). Numai după aceea se descriu combinațiile aromatice și produsele lor de substituție: derivații halogenați, fenoli, chinone, alcooli, aldehide și cetone aromatice, acizi carboxilici, amine, diazo- și azoderivați etc., cum și combinațiile aromatice polinucleare. În ultimele capitole sînt tratate combinațiile heterociclice, terpene, grăsimi și ceruri, săpunuri și detergenți, hidrați de carbon, albumine, vitamine, hormoni, fermenți. Se poate constata că în acest caz, sistematizarea materialului se abate de la linia riguros științifică: combinațiile heterociclice sînt tratate în amestec cu hidrații de carbon, vitaminele sînt considerate după funcțiile biologice ca o clasă de compuși, și nu sînt descrise după compoziția lor chimică, în cadrul capitolelor respective etc., etc. Această concepție nu este însă adoptată riguros de autor. Astfel, coloranții nu sînt prezentați ca o grupă aparte de compuși organici, ci ținînd seamă de compoziția lor chimică, în cadrul claselor de compuși din care fac parte.

Pentru înțelegerea mai bună a materialului prezentat, în lucrare sînt intercalate explicații teoretice, uneori chiar sub formă de capitole.

Numeroasele întrebări de control de la sfîrșitul fiecărui capitol sînt concepute în mod rațional și didactic, astfel încît studentul, pentru a putea să răspundă la ele, este pus în situația să aplice cele studiate de el în carte la cazuri speciale, ceea ce reprezintă un autocontrol serios asupra gîndirii lui logice.

În concluzie, se poate afirma că lucrarea « Chimia organică » reprezintă o contribuție valoroasă la îmbogățirea cunoștințelor studenților, cum și a cadrelor fără studii superioare, care doresc să se documenteze în acest domeniu.

M. A. Zugrăvescu şi P. Gh. Zugrăvescu

METODĂ NOUĂ PENTRU DETERMINAREA N-METIL-1-NAFTILCARBAMATULUI

N-Metil-1-naftilcarbamatul (denumire comercială Sevin în S.U.A. şi Carbaryl în Franţa) este un insecticid care este utilizat în ultimul timp din ce în ce mai mult.

Singura metodă recomandată în literatură pentru determinarea produsului tehnic [1] se bazează pe hidroliza alcalină în soluţie apoasă şi apoi pe tratarea 1-naftolului format cu *p*-nitrodiazobenzen în mediu de acid acetic. Metoda este greoaie, cu multe faze de lucru şi necesită cunoaşterea şi respectarea cu rigurozitate a tehnicii de lucru cu diazocompuşi.

În literatură mai există indicaţii referitoare la determinarea reziduurilor insecticidului în ţesuturile animale şi vegetale [2—6], iar pentru produsele condiţionate se indică hidroliza alcalină în mediu neapos [7], analiza prin absorbţie în infraroşu [8] şi ultraviolet [9], precum şi cromatografia pe hîrtie şi în strat subţire [10].

Spre deosebire de toate indicaţiile existente pînă în prezent în literatură, metoda propusă în această lucrare se bazează pe hidroliza acidă a produsului.

Principiul metodei constă în tratarea N-metil-1-naftilcarbamatului cu acid clorhidric concentrat, rezultînd în prima fază, prin hidroliză acidă, clorhidratul de metilamină, care apoi, prin alcalinizare cu hidroxid de sodiu, pune în libertate metilamina, după reacţiile:

$$C_{10}H_7 - OCONH - CH_3 + HCl + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow C_{10}H_7 - OH + CO_2 + CH_3NH_2 \cdot HCl$$
$$CH_3NH_2 \cdot HCl + NaOH \rightarrow CH_3NH_2 + NaCl + H_2O.$$

Metilamina obţinută se antrenează cu vapori de apă şi se prinde într-o cantitate cunoscută de acid. După terminarea antrenării, excesul de acid se titrează cu alcalii. Captarea aminei se mai poate face şi în acid boric 2%, titrîndu-se apoi amina cu un acid de concentraţie cunoscută [11].

În cazul produselor tehnice, care pot conţine amină liberă, determinarea substanţei active trebuie însoţită de o dozare a aminei prin titrare cu acid percloric în mediu de acid acetic, după metoda cunoscută de titrare în dizolvanţi neapoşi, indiferent de bazicitatea aminei [12, 13].

Reactivii necesari

— HCl concentrat p.a. (fără clorură de amoniu);
— HCl soluţie 0,1 n în apă;
— NaOH soluţie 40% în apă.

Drept indicator s-a folosit verde de bromcrezol soluţie alcoolică 0,1% sau indicator mixt preparat dintr-o parte roşu de metil şi cinci părţi verde de bromcrezol (ambele soluţii 0,1% în alcool etilic de 95%).

— Acid boric 2%: se dizolvă la cald şi sub agitare 20 g acid boric în 1 000 cm³ apă distilată. După răcire la temperatura camerei, se adaugă 10 cm³ indicator. În caz că soluţia este alcalină, se neutralizează cu HCl 0,1 n pînă la culoarea verde a indicatorului verde de bromcrezol (sau pînă la roşu, în cazul indicatorului mixt).

— Acid percloric soluţie 0,1 n în acid acetic glacial; 27,896 g acid percloric 72% (corespunzînd la 17 cm³) se diluează la 2 000 cm³ cu acid acetic glacial [15]. Titrul soluţiei se stabileşte prin titrare cu ftalat acid de potasiu, utilizîndu-se ca indicator cristal violet 0,1% acid acetic glacial.

— Acetat mercuric soluţie 6% în acid acetic glacial.

Ca indicator s-a folosit cristal violet, soluţie 1%, în acid acetic glacial.

Aparatura

S-au folosit:

— aparatul de distilare Parnas-Wagner, modificat conform figurii 1 [14]. Această modificare a fost necesară datorită volumelor mari de soluţie cu care

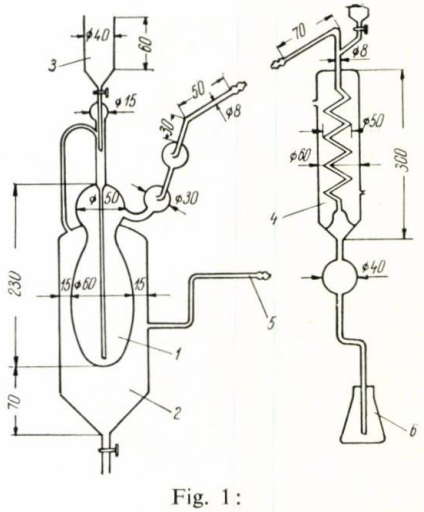


Fig. 1:
1 — balonul de reacţie; *2* — mantaua de încălzire şi golire; *3* — pîlnia de alimentare; *4* — refrigerent; *5* — legătura la generatorul de vapori de apă; *6* — vasul de colectare.

se lucrează. Mantaua cu abur care îmbracă balonul de fierbere mărește mult eficacitatea aparatului;

— un balon cu fund rotund și șlif de 250 cm³;

— un refrigerent de reflux cu șlif.

Modul de lucru

În balonul de 250 cm³ se cîntăresc 0,25g N-metil-1-naftilcarbamat cu o precizie de 0,0002 g și se adaugă 100 cm³ acid clorhidric concentrat. După ce se face legătura balonului la refrigerent se fierbe amestecul timp de o oră sub reflux puternic.

După răcire, se spală refrigerentul cu o cantitate mică de apă, apoi soluția se transferă în vasul aparatului de antrenare, în care s-au adăugat înainte 95 cm³ hidroxid de sodiu 40%. Antrenarea durează circa o oră, în care timp se colectează aproximativ 200 cm³ distilat, în 100 cm³ acid boric 2% cu indicator.

Metilamina din soluția de acid boric se titrează cu acid clorhidric 0,1 n pînă la culoarea inițială a soluției. Determinarea se face paralel cu o probă-martor cu reactivi (probă oarbă).

Calcularea rezultatului se face după relația:

$$D = \frac{V_1 f_1}{G_1}$$

unde:

D este cantitatea de metilamină totală, mval/g;

V_1 — cantitatea de HCl 0,1 n (cu factorul f_1) utilizată la titrare, cm³;

G_1 — cantitatea de probă luată în lucru, g.

Amina liberă se determină în modul următor: în două baloane Erlenmayer de 250 cm³, conținînd 50 cm³ acid acetic glacial, se adaugă 15 cm³ acetat mercuric 6% în acid acetic glacial, două picături de soluție acetică 1% de indicator cristal violet și se neutralizează cu acid percloric soluție 0,1 n în acid acetic, pînă la culoarea verde-albastră.

În fiecare balon se adaugă 1—2 g probă cîntărită cu o precizie de 0,1 mg și se titrează cu soluție de acid percloric pînă la reapariția culorii verzi-albastre.

Calculul se face cu relația:

$$C = \frac{V_2 f_2}{G_2},$$

în care:

C reprezintă cantitatea de metilamină liberă, mval/g;

V_2 — cantitatea de acid percloric 0,1 n cu factorul f_2 folosiți la titrare, cm³;

G_2 — greutatea probei luate în lucru, g.

Rezultatul final al determinării N-metil-1-naftilcarbamatului se calculează după relația:

$$\text{N-metil-1-naftil carbamat, } \% = (D - C)\ \frac{201{,}2.100}{10\,000}$$

201,2 fiind masa moleculară a N-metil-1-naftilcarbamatului.

Rezultate și discuții

În tabela 1 sînt redate rezultatele obținute prin folosirea metodei descrise la un produs pur de concentrație 99,50% (de la firma Union Carbide Chemicals Company, New York).

Pentru probele conținînd 0,22—0,27 g N-metil-1-naftilcarbamat, eroarea relativă nu depășește 0,5%. La cantități mai mari sau mai mici precizia metodei scade datorită modificării condițiilor de lucru, precum și erorilor suplimentare care intervin la titrare.

Metoda nu este influențată de prezența naftolului sau a di-1-naftilcarbamatului, care pot exista ca impurități în produsul tehnic.

Pentru determinarea aminei libere (dacă aceasta există) se aplică metoda titrării cu acid percloric în mediu de acid acetic, metodă generală folosită în mod curent [12].

Tabela 1

Proba, g	N-metil-1-naftilcarbamat		Eroare	
	conținut, g	determinat, g	absolută, g	relativă, %
0,2745	0,2731	0,2736	0,0005	0,18
0,2533	0,2520	0,2515	0,0005	0,19
0,2558	0,2545	0,2547	0,0002	0,08
0,2528	0,2515	0,2525	0,0007	0,20
0,2535	0,2522	0,2521	0,0001	0,04
0,2066	0,2055	0,2048	0,0007	0,34
0,2065	0,2054	0,2042	0,0012	0,58
0,3016	0,3000	0,2947	0,0053	1,76
0,2976	0,2961	0,2937	0,0024	0,81

Din analiza a trei produse tehnice s-a constatat că amina liberă este prezentă în cantități de ordinul a 0,5—1,5 mg (tabela 2).

Tabela 2

Calitatea produsului	Metilamină		N-metil-1-naftil-carbamat (A—B), g	N-metil-1-naftil-carbamat, %
	totală A, g	liberă B, g		
I	0,0398	0,0013	0,0385	97,3
II	0,0394	0,0012	0,0382	96,6
III	0,0394	0,0009	0,0384	96,8

Pentru verificarea metodei s-au făcut mai multe determinări de probe cu produs pur (99,50%), la care s-au adăugat cantități cunoscute de metilamină.

Din rezultatele prezentate în tabela 3 (exprimate în g metilamină), reiese că prezența metilaminei libere nu influențează determinarea N-metil-1-naftilcarbamatului prin metoda hidrolizei acide, eroarea relativă fiind sub 1%.

Aceasta confirmă posibilitatea folosirii metodei prezentate la determinarea substanței active (N-metil-1-naftilcarbamatul) din produsele tehnice.

Metoda necesită un timp redus pentru o determinare, utilizează o aparatură ușor de confecționat, reactivi uzuali și rezolvă problema determinării N-metil-1-naftilcarbamatului după un principiu nou neindicat în literatură.

Tabela 3

Metilamină						Eroare	
corespunzătoare produsului 1 g	adăugată 2 g	totală 1 + 2 g	totală determinată A g	liberă, determinată B g	corespunzătoare produsului A—B g	absolută, g	relativă %
0,0317	$0,770 \cdot 10^{-3}$	0,0324	0,0322	$0,756 \cdot 10^{-3}$	0,0314	0,0003	0,94
0,0389	0,770	0,0397	0,0395	0,752	0,0388	0,0001	0,25
0,0310	0,770	0,0317	0,0320	0,769	0,0312	0,0002	0,64
0,0305	1,540	0,0320	0,0321	1,539	0,0305	0,0000	0,00
0,0372	1,540	0,0387	0,0389	1,556	0,0373	0,0001	0,26

Bibliografie

1. Liande, In. V. şi Cerkaskii, A. A. În: Zavod. Lab. **31**, 1965, p. 799.
2. Zweig, G. şi Archer, T. E. În: J. Agric. Food Chem., **6**, 1958, p. 910.
3. Miskus, R., Gordon, H. T. şi George, D. A. În: J. Agric. Food Chem. **7**, 1959, p. 613.
4. Hardon, H. J., Brunink, H. şi Pol, E. W. În: Analyst, **85**, 1960, p. 187.
5. Johnson, D. P., Crischfield, T. E. şi Artur, B. W. În: J. Agric. Food Chem, **11**, 1963, p. 77.
6. Johnson, D. P. În: J. of AOAC, **47**, 1964, p. 283.
7. Stansbury, H. A. şi Miskus, R. În: Anal. Methods Pesticides Plant Growth Regulators Food Additives, Academic Press, New York — London, **2**, 1964, p. 437—450.
8. Jun, Kanazawa, Tetuki, Kawahara şi Rokuro, Sato. În: Japan Analyst, **10**, nr. 8, 1961, p. 906—908 şi Anal. Abstr., **8**, 1963, p. 3 487.
9. Jun, Kanazawa şi Rokuro, Satu. În: Japan Analyst, **10**, nr. 1, 1961, p. 55—57, şi Anal. Abstr. **6**, 1963, p. 2 512.
10. Walker, C. K. şi Beroza, M. În: J. of AOAC. **46**, 1963, p. 250—261.
11. Kolhoff, Volumetric Analysis, II, New York — London, 1947, p. 170.
12. Markunas, P. C. şi Riddick, J. A. În: Anal. Chem., **23**, 1951, p. 337.
13. Ashworth, M. R. F. Titrimetric Organic Analysis, XV, New York — London — Sidney, 1964, p. 242.
14. Frehden, O. şi Nicolescu, Z. Conferinţa naţională a chimiştilor analişti din R.P.R. Secţia III, 1958.
15. Kolthoff, În: Volumetric Analysis, II, New York — London, 1947, p. 68.

Recenzii

I. VELEA şi R. MIHAIL: **Tehnologia monomerilor sintetici.** Ed. tehnică, Bucureşti, 1967.

Dezvoltarea considerabilă a industriei polimerilor sintetici realizată în ultimii ani determină necesitatea unei informări ştiinţifice, tehnice şi economice pe cît posibil completă şi actuală.

O astfel de necesitate este îndeosebi simţită în ţara noastră, datorită ritmului creşterii industriei petrochimice, furnizoare a monomerilor necesari materialelor plastice, fibrelor sintetice, cauciucului sintetic.

Pentru a răspunde dorinţei de informare cît mai dezvoltată a specialiştilor industriei petrochimice româneşti, cît şi a personalului ştiinţific de diferite specialităţi, care are contingenţă cu probleme privind monomerii sintetici, Editura tehnică a publicat la începutul acestui an lucrarea « Tehnologia monomerilor sintetici » elaborată de I. Velea şi R. Mihail.

Cartea tratează un număr de peste 50 de monomeri, dintre cei mai răspîndiţi în producţia industrială. Pentru fiecare monomer se face mai întîi o scurtă privire asupra evoluţiei producţiei mondiale, repartiţiei utilizărilor şi a situaţiei materiilor prime. Se tratează în continuare posibilităţile de obţinere. Pentru căile aplicate industrial sau care au perspectiva să fie aplicate în viitorul apropiat tratarea subiectului este adîncită, discutîndu-se succesiv termodinamica şi cinetica principalelor reacţii, mecanismul reacţiilor, soluţiile tehnice privind realizarea reacţiilor cît şi separarea şi purificarea monomerilor. Prezentarea fiecărui monomer se închide cu o discuţie tehnico-economică, comunicări specifice, condiţii de calitate, toxicologie şi metode de analiză.

Cartea se remarcă prin bogăţia şi actualitatea materialului bibliografic, pentru fiecare monomer.

Caracteristica lucrării este îmbinarea bazelor ştiinţifice (de exemplu se dă pentru marea majoritate a monomerilor expresia dezvoltată a vitezelor reacţiilor aplicate industrial), cu realizarea tehnică şi discuţia tehnico-economică.

În ansamblu lucrarea reflectă stadiul actual şi cel ce va fi cunoscut în următorii 4—5 ani al industriei petrochimice în lume, şi în acest sens se apreciază că va fi utilă specialiştilor.

POPPER, E. ROMAN, L. şi CRĂCIUNESCU, R. **Chimie analitică cantitativă.** Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1965, 184 p., 28 fig., 23 tabele, format 250 × 175 mm. Redactată pentru scopuri didactice, lucrarea « Chimie analitică cantitativă » cuprinde într-un număr redus de pagini cele mai importante capitole ale analizei gravimetrice şi volumetrice tratate la nivel superior.

În prezentarea materialului pentru analiza gravimetrică autorii au considerat cunoscută tehnica de laborator şi, de aceea, nu s-au oprit decît asupra principiilor de lucru în aceste analize. Ca urmare sînt cuprinse indicaţii asupra factorilor care influenţează buna desfăşurare a procesului de dezagregare, de precipitare etc., insistîndu-se asupra surselor de erori. Descrierea metodelor de dozare a cationilor şi a anionilor se limitează la indicarea condiţiilor de separare şi dozare, făcîndu-se cunoscute principiile de lucru.

Este regretabil că volumul redus al spaţiului grafic pus la dispoziţie autorilor nu a permis o dezvoltare a aspectelor teoretice ale problemelor legate de aceste determinări analitice.

Metodele volumetrice constituie partea centrală a cărţii, şi acestea apar dezvoltate în mod deosebit, fundamentarea teoretică şi principiile de lucru fiind foarte bine prezentate. Pornind de la structura moleculară şi vechile teorii ale disocierii, se prezintă un material bogat care cuprinde evoluţia concepţiilor pînă la cele mai moderne cunoştinţe asupra acizilor şi bazelor, reacţiilor protolitice etc. Studiile asupra *p*H-ului şi asupra soluţiilor-tampon se continuă cu o cercetare amănunţită asupra indicatorilor acido-bazici, în acest ultim capitol, pe baza consideraţiilor teoretice, prezentîndu-se şi numeroase date foarte utile în practică. După un studiu minuţios asupra neutralizării, autorii se ocupă atent de protometria în mediu anhidru şi aplicaţiile sale. Volumetriei prin reacţii de oxido-reducere îi este consacrat un număr mare de pagini, după consideraţiile teoretice asupra acestor reacţii, expunîndu-se complet metodele de dozare bazate pe reacţiile redox. Volumetria prin reacţii de precipitare fiind larg răspîndită în practică a constituit un alt subiect atent tratat în lucrare. Tot aşa s-a dat atenţie complexometriei, ca metodă volumetrică modernă.

Pe un plan secundar sînt trecute metodele fizico-chimice de analiză cantitativă, aceasta datorită faptului că nu intră în obiectivul cursului elaborat.

Deşi lucrarea este scrisă cu scop didactic şi are o structură legată de structura cursului predat, ea prezintă interes şi pentru cadrele noastre din laboratoarele de analize chimice, pentru anumite aspecte ale muncii în aceste laboratoare.

I. Sîrbu

OBSERVAȚII ASUPRA MARCĂRII ROZBENGALULUI CU IOD-131

S-a urmărit marcarea rozbengalului cu iod-131 prin metoda schimbului izotopic, stabilind raportul optim între cantitatea de rozbengal și cantitatea de iod radioactiv, pentru obținerea unei activități specifice maxime și a unor randamente optime.

Dintre metodele folosite pentru prepararea compușilor organici marcați cu iod radioactiv, cea mai frecventă este metoda schimbului izotopic. Aceasta se explică prin faptul că ea oferă simplitate și comoditate în lucru, puritate chimică și radiochimică mult mai mare, precum și randamente mult superioare.

Din numărul mare de compuși organici marcați prin această metodă se desprind cîteva observații mai importante, care trebuie luate în considerare:

1. Schimbul decurge mai ușor cînd iodul din molecula organică este legat de un atom de carbon din apropierea imediată a unei funcțiuni organice, care are acțiune labilizantă asupra legăturii iod-carbon (—OH, —COOH etc.).

2. Forma chimică a iodului radioactiv care urmează să schimbe cu iodul legat de molecula organică este, de asemenea, un factor hotărîtor; astfel se constată că schimbul are loc cînd iodul anorganic este prezent sub formele: J^{o}, J^{-}, J_3^{-} și nu are loc (sau decurge foarte lent) cînd se găsește sub formele JO^{-}, JO_3^{-} JO_4^{-}.

3. Un rol deosebit în efectuarea schimbului îl are *p*H-ul, în majoritatea cazurilor el avînd valori < 7.

4. Temperatura cît și natura mediului de reacție sînt factori care nu pot fi neglijați.

5. Se constată abateri de la legea generală a schimbului, atunci cînd unul dintre parteneri se găsește în cantități trasoare.

Gleason marchează tirosina, tiroxina și tironina numai în mediul acid, folosind iod elementar [1]. Mitta și colaboratorii, pentru marcarea hipuranului folosesc aceleași condiții [2], iar Anghileri realizează marcarea cu monoclorură de iod [3]. În cazul rozbengalului (3′,4′,5′,6′-tetraclor-2,4,5,7-tetraiod-fluoresceină) Henry nu obține rezultate pozitive în mediu de cloroform, alcool și nici în soluție amoniacală, însă marchează acest compus folosind iodură de sodiu radioactivă fără purtător, în mediu acid, adăugînd ca oxidant perhidrol [4]. El constată că prezența reducătorilor duce la stagnarea schimbului, iar adaosul de purtător diminuează activitatea fixată pe compusul organic. Liebster [5] marchează rozbengalul folosind iodul radioactiv sub formă de iodură ca purtător, fără a introduce oxidanți, dar tot în mediu acid și într-un timp mai mare [6]. În acest din urmă caz, s-ar părea că schimbul iodului organic ar avea loc și cu iodul sub formă de γ, însă faptul că mediul este acid nu exclude posibilitatea apariției de iod elementar, prin intermediul căruia să aibă loc schimbul.

Pentru a putea urmări gradul în care este modificată compoziția rozbengalului în funcție de radioactivitatea fixată, în această lucrare, pentru marcarea lui s-a ales metoda descrisă de Henry, sperînd a obține activități specifice cu atît mai mari, cu cît în reacție vor fi introduse cantități mai mari de radioactivitate.

Determinînd activitatea specifică pentru o serie de probe marcate în acest fel, s-a putut urmări creșterea activităților specifice în raport cu activitățile utilizate cît și randamentele radiochimice.

Dependența activității specifice de activitate este redată în figura 1. Din grafic reiese că pentru o cantitate definită de rozbengal corespunde o anumită activitate cu care se obține o activitate specifică maximă. Acest maxim corespunde unei activități specifice de 0,3 mc/mg. Se poate ușor observa că activitatea specifică depinde atît de cantitatea de substanță cît și de activitatea folosită. Pentru o masă

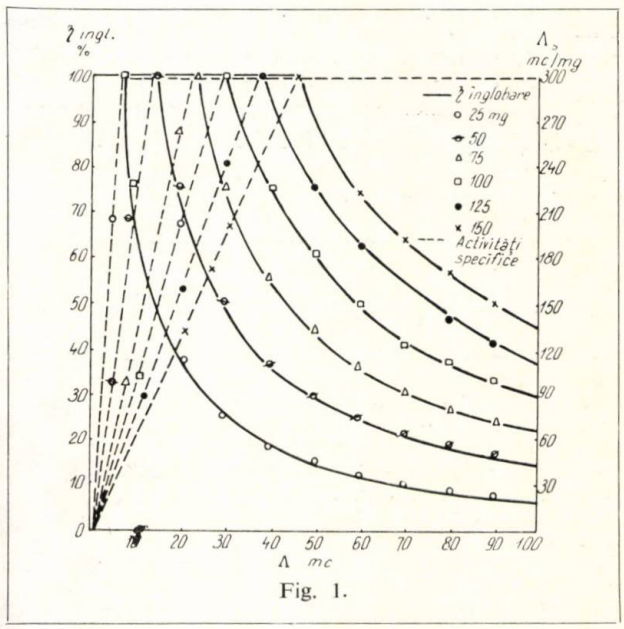


Fig. 1.

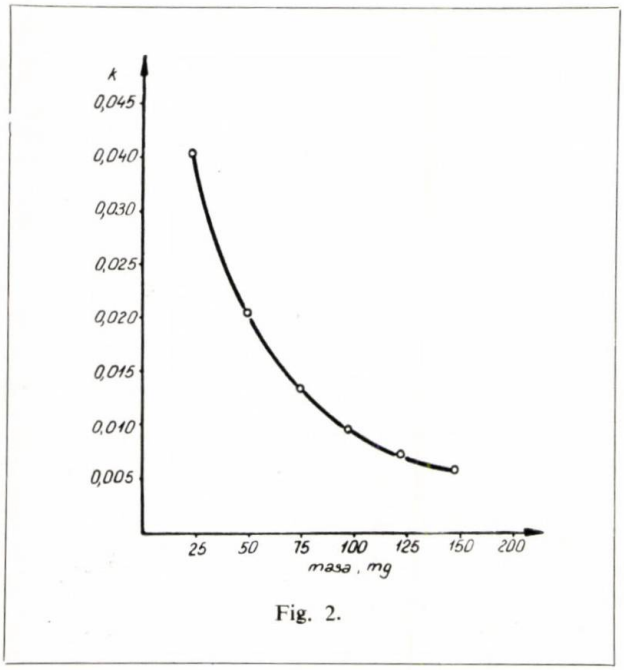


Fig. 2.

constantă de substanță și o activitate variabilă, Λ_s (activitatea specifică) se poate deduce dintr-o relație simplă de forma:

$$\Lambda_s = K\,\Lambda$$

unde $K = 1/\text{m}$, $\Lambda = \text{mc}$. Pentru diferite cantități de rozbengal, K devine o funcție de masă, așa cum rezultă din figura 2.

Astfel se poate stabili o relație simplă de forma:

$$\Lambda_{opt.} = m \cdot \Lambda_{s_{max.}}$$

unde:

$\Lambda_{opt.}$ este activitatea optimă;

$\Lambda_{s_{max.}} = 0{,}3$ mc/mg;

m — masa mg.

care permite calcularea inițială a activității optime necesare, pentru a obține o anumită cantitate de rozbengal cu activitate specifică maximă. Cunoscînd cantitatea de rozbengal și activitatea optimă, se poate calcula și raportul optim între numărul atomilor de iod organic și numărul atomilor de iod radioactiv (J_{Rb}: J*), pentru cazul în care activitatea specifică este maximă. Valoarea acestui raport este $2{,}45 \cdot 10^5$.

Astfel se poate defini randamentul de înglobare al iodului radioactiv în compusul organic cu ajutorul raportului:

$$\eta_{ingl.} = \frac{J^*_{Rb}}{J^*} \cdot 100$$

În cazul cînd raportul J_{Rb}: J* $\ll 2{,}45 \cdot 10^5$, randamentul de înglobare va fi foarte mic, în schimb activitatea specifică va fi maximă.

Mărind valoarea acestui raport, prin adaos de rozbengal, randamentul va crește treptat, iar activitatea rămîne constantă, pînă în momentul în care $J_{Rb} = J^* = 2{,}45 \cdot 10^5$.

Depășind această valoare, randamentul va rămîne maxim constant, în schimb activitatea specifică se va micșora. Dacă raportul J_{Rb}: J* are o valoare $\gg 2{,}45 \cdot 10^5$, randamentul de înglobare va fi 100%, iar activitatea specifică va fi foarte scăzută.

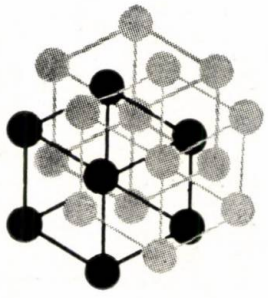
Micșorînd raportul, prin adaos de iod radioactiv, activitatea specifică va crește, iar randamentul va rămîne constant pînă se ajunge la valoarea de $2{,}45 \cdot 10^5$, sub care activitatea specifică rămîne constantă, iar randamentul descrește.

Avînd în vedere formula teoretică a rozbengalului și considerînd că toți cei patru atomi de iod din moleculă au aceeași preferință pentru schimb, este greu de explicat de ce participă la schimb o cantitate atît de redusă din iodul legat organic. Dacă se admite că numai un singur atom din moleculă participă la schimb, fracțiunea din iodul total care revine în acest caz ar fi mult superioară și, în consecință, activitățile specifice maxime ar fi mult mai mari.

Presupunerea că în compoziția rozbengalului există în cantități infime o formă chimică capabilă de schimb care atinge saturația ar putea fi o explicație a fenomenului observat.

Bibliografie

1. Gleason, M. și alții. În: J. Biol. Chem., **213**, 1955, p. 837.
2. Mitta, A. E., Fraga, A. și alții. În: J. Appl. Rad. Isotopes, **12**, 1961, p. 146.
3. Anghileri, L. J. În: J. Appl. Rad. Isotopes, **15**, nr. 2, 1964, p. 95.
4. Henry, R., Debuchy, D. și Junod, E. IAEA Proceeding series and radioisotopes in the Physical Sciences and Industry, **3**, 1962, p. 123.
5. Liebster, J. și alții. În: Nature, London, **913**, 1959, p. 4 690.
6. Liebster, J. și alții. În: Nature, London, 1959, 4 673, 1 475.



SCURTE COMUNICĂRI

A. Pavel: **Cu privire la influenţa greutăţii specifice şi a dimensiunii particulelor solide asupra coeficientului de schimb de căldură în strat fluidizat**

Pentru coeficientul de schimb de căldură între particulele solide şi un mediu gazos în strat fluidizat, autorul a obţinut ecuaţii criteriale, din care rezultă următoarele formule de calcul:

— pentru rezolvarea teoretică [1]:

$$\alpha = \frac{\gamma_a c_a d_e}{6H} \cdot \frac{t_1 - t_2}{\Delta t_m} \cdot W \cdot w_{cr}; \quad (1)$$

— pentru rezolvarea dată pe baza prelucrării rezultatelor experimentale [2]:

$$\alpha = 0{,}0406 \cdot \frac{\lambda_a \gamma_a^{1{,}26}}{\mu_a^{1{,}26}} \cdot \frac{d_e^{0{,}86}}{H^{0{,}6}} \cdot w_a^{0{,}33} \cdot w_{cr}^{0{,}93} \quad (2)$$

în care:

$\gamma_a, c_a, \lambda_a, \mu_a$ reprezintă greutatea specifică, căldura specifică, coeficientul de conductivitate şi viscozitatea (dinamică) corespunzătoare agentului de fluidizare gazos;

d_e — diametrul echivalent al particulelor solide;

H — înălţimea stratului înainte de fluidizare (înălţimea stratului fix);

t_1, t_2 — temperatura agentului de fluidizare la intrarea şi, respectiv, la ieşirea din stratul fluidizat;

Δt_m — diferenţa medie de temperatură dintre agentul de fluidizare şi particulele solide;

w_a — viteza de lucru a agentului de fluidizare în secţiunea liberă a aparatului (viteza de filtraţie);

w_{cr} — viteza minimă (critică) de fluidizare, egală cu viteza agentului de fluidizare la începutul fluidizării;

$W = \frac{w_a}{w_{cr}}$ — indice de fluidizare (index de similitudine).

Viteza critică de fluidizare w_{cr} poate fi calculată (pentru un coeficient de formă $\varphi = 1$) cu următoarea formulă [3]:

$$W_{cr} = \frac{g d_e^2 (\gamma_p - \gamma_a) \varepsilon_{cr}^3}{200 \mu_a (1 - \varepsilon_{cr})}, \quad (3)$$

în care:

g este acceleraţia gravitaţională;

γ_p — greutatea specifică a particulelor solide;

ε_{cr} — porozitatea stratului pentru $w_a = w_{cr}$

Introducînd formula (3) în formulele (1) şi (2) şi folosind următoarele notaţii:

$$\beta' = \frac{g \gamma_a c_a}{1\,200 \mu_a} \cdot \frac{\varepsilon_{cr}^3}{1 - \varepsilon_{cr}};$$

$$\beta'' = \frac{0{,}0406\, g^{0{,}93}}{200^{0{,}93}} \cdot \frac{\lambda_a \gamma_a^{1{,}26}}{\mu_a^{2{,}19}} \cdot \frac{\varepsilon_{cr}^{2{,}79}}{(1 - \varepsilon_{cr})^{0{,}93}}$$

se obţine:

$$\alpha = \beta' \frac{t_1 - t_2}{\Delta t_m} \cdot W \cdot \frac{d_e^3}{H} (\gamma_p - \gamma_a); \quad (4)$$

$$\alpha = \beta'' \cdot w_a^{0{,}33} \cdot \frac{d_e^{2{,}72}}{H^{0{,}6}} \cdot (\gamma_p - \gamma_a)^{0{,}93} \quad (5)$$

Pentru fluidizarea cu medii gazoase $\gamma_a \ll \gamma_p$, şi deci mărimea γ_a poate fi neglijată faţă de γ_p. În acest fel, pentru $H = const.$ şi $W = const.$ (sau $w_a = const.$) rezultă:

$$\alpha \sim d_e^3 \cdot \gamma_p; \quad (6)$$

$$\alpha \sim d_e^{2{,}72} \cdot \gamma_p^{0{,}93} \quad (7)$$

Aşadar, coeficientul de schimb de căldură în strat fluidizat creşte cu creşterea dimensiunii particulelor solide şi a greutăţii lor specifice. Această concluzie, care coincide cu rezultatele altor cercetări anterioare [2], se poate justifica prin interpretarea teoretică a mecanismului de schimb de căldură între un mediu gazos şi particulele solide în strat fluidizat.

După cum se ştie [2], pentru o viteză dată a mediului gazos, cu cît viteza de pulsaţie a particulelor solide în stratul fluidizat este mai mică, cu atît mai mare este valoarea coeficientului de schimb de căldură. Întrucît în stratul fluidizat particulele solide au o mişcare dezordonată, ele schimbîndu-şi continuu direcţia, valoarea medie a vitezei de pulsaţie va fi determinată de acceleraţia lor, deci de inerţia particulelor. Inerţia particulelor depinde însă de masa lor, deci de dimensiunea şi greutatea lor specifică. În consecinţă, se poate scrie:

$$u = f\left(\frac{1}{\gamma_p \cdot d_e^3}\right), \quad (8)$$

în care u reprezintă viteza de pulsaţie a particulelor solide în stratul fluidizat.

Coeficientul α crescînd cu scăderea vitezei de pulsaţie u, iar u scăzînd cu creşterea mărimii $(\gamma_p \cdot d_e^3)$, atunci, în mod teoretic, rezultă că coeficientul de schimb de căldură trebuie să crească cu creşterea dimensiunii particulelor solide şi a greutăţii lor specifice. Aşa cum s-a arătat anterior, acest fenomen se observă şi în cercetările experimentale.

Dependenţa coeficientului α de mărimile d_e şi γ_p poate fi exprimată în cazul general sub forma următoarei funcţii de puteri (formulele 6 şi 7):

$$\alpha \sim d_e^m \cdot \gamma_p^q. \quad (9)$$

Pe cale analitică a fost stabilită [4] următoarea legătură între exponenţii m şi q:

$$\frac{m}{q} = 3. \quad (10)$$

În cazul acestei lucrări rezultă:

$\frac{m}{q} = 3$ — pentru formula (6);

$\frac{m}{q} = 2{,}92$ — pentru formula (7).

După cum se vede, valorile obţinute pentru raportul $\frac{m}{q}$ pe baza ecuaţiilor criteriale stabilite în lucrările [1, 2] sînt practic identice cu cele obţinute în lucrarea [4] pe cale analitică.

1. Pavel, A. Contribuţii la calculul coeficientului de schimb de căldură în strat fluidizat. Partea I şi II. În: Petrol şi gaze, **15**, nr. 5, 1964, p. 238–242; nr. 12, 1964, p. 681–682.
Opredelenie koeffitienta teploobmena v psevdoojijennom sloe. În: Izv. Vuzov Neft i Gaz, nr. 7, 1964, p. 77–84.
2. Pavel, A. Issledovanie teplovogo i ghidravliceskogo rejima rabotî stupenciato – protivotocinîh teploobmennîh apparatov s psevdoojijennîm sloem tverdogo zernistogo teplonositelia, Diss. M.I.N.H. i G.P. im. Gubkina, Moskva. 1963. Contribuţii la studiul schimbului de căldură între particule solide şi un mediu gazos în strat fluidizat. În: Buletinul Institutului de petrol, gaze şi geologie, **XI**, 1964, p. 143–162. Teploobmen v psevdoojijennom sloe mejdu gazovim potokom i ciastiţami tverdogo teplonositelia (coautori: Skoblo A. I. şi Kruglov S.A.) În: Izv. Vuzov Neft i Gaz, nr. 1, 1965, p. 59–62. Contribution a l'échange de chaleur entre des particules solides et un milieu gazeaux en lit fluidisé dans les conditions de régime stationnaire. În: Génie Chim., **95**, nr. 5, 1966, p. 1 013–1 020. Heat exchangers with a pseudofluidized layer of granular heat transfer medium. II. International congress of chemical engineering, chemical equipment and automation CHISA. Marienbad, sept. 1965; Contribuţii la stabilirea formei generalizate a ecuaţiei criteriale a schimbului de căldură între particule solide şi un mediu gazos în strat fluidizat în condiţiile regimului staţionar. A III-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, iunie 1966.
3. Leva, M. Fluidization Mc Graw Hill, New York – Toronto – London, 1959.
4. Ghelperin, N. I. şi Ainştein, V. G. O vlianii razmera i udelnogo vesa tverdih ciastit na ih koeffitient teplootdaci k gazu v kipiaşcem sloe. În: Him. i tehnol. topliv i masel, nr. 3, 1962, p. 6–9.

R. Vasiliev: **Microdozarea nitritometrică a diclorhidratului de metaclorpromida (Primperan) în prezenţa unor noi indicatori interni (derivaţii respectivi N-nitrozaţi ai tropeolinei OO sau a galbenului metanil)**

Metoda de dozare nitritometrică în prezenţa indicatorilor interni cu structura difenilaminoazoarilică (tropeolina OO sau galbenul metanil) a format obiectul unor cercetări anterioare [1–14], dovedindu-şi utilitatea în analiza medicamentelor, fiind confirmată de alţi cercetători din ţară şi străinătate, oficializată în unele farmacopei, norme interne şi introdusă în tratate editate recent.

Cu această ocazie s-a arătat superioritatea analitică a indicatorilor de tipul tropeolinei OO şi al galbenului metanil care se comportă reversibil faţă de acidul azotos *N*-nitrozîndu-se şi trecînd în forma azoidă

(galbenă), *N*-nitrozoderivatul denitrozîndu-se în prezența aminelor aromatice primare, trecînd în forma chinondiiminică (violetă).

Aceste date deosebesc concepția noastră de lucru de a altor autori, care au folosit ca indicatori coloranți cu comportare ireversibilă față de acidul azotos (derivați ai difenilaminei, amine aromatice primare, derivați fenazinici etc.).

Folosirea indicatorilor de tipul difenilaminoazoarilici capătă o justificare evidentă la transpunerea metodei nitritometrice pe scară microanalitică, în care scop am sintetizat (prin procedee adaptate) derivați *N*-nitrozodifenilaminici, dintre care *N*-nitrozotropeolina OO și *N*-nitrozogalbenul metanil, folosindu-i ca indicatori interni, întrucît prezintă avantaj că evită consumul de acid azotos la momentul de echivalență, înlăturînd astfel erorile sistematice, ceea ce nu se poate realiza cu indicatorii care reacționează ireversibil cu acidul azotos.

Obiectul prezentei lucrări îl constituie rezultatele cercetărilor obținute la microdozarea diclorhidratului de 2-metoxi-5-clor-procainamidă (Primperan) cu aplicații la comprimate (10 mg) și soluții injectabile (10 mg/2 ml).

Partea experimentală

Reactivii necesari:

— Soluție 0,01 m de azotit de sodiu preparată prin diluarea exactă a unei soluții 0,10 m, cu molaritatea stabilită pe acid sulfanilic (pe anestezină sau clorhidrat de procaină).

— Acid clorhidric, soluție n.

— Bromură de potasiu.

— Soluție apoasă 0,10% de indicator; sarea de sodiu a acidului *N*-nitrozodifenilaminoazobenzen-meta (sau para) sulfonic.

Tehnica de lucru

Aproximativ 20 mg de diclorhidrat de 2-metoxi-5-clorprocainamidă cîntărite exact, introduse într-un flacon de titrare de 50 cm³ se tratează cu 5 cm³ soluție de n acid clorhidric, se adaugă apă 5 cm³, 0,20 g bromură de potasiu, o picătură de indicator și se titrează cu soluție 0,01 m de azotit de sodiu dintr-o microbiuretă (cu ciocul efilat) pînă la virarea indicatorului de la violet la galben.

1 cm³ soluție 0,01 m de azotit de sodiu = 0,00373 g diclorhidrat de metoclopromidă.

Verificările potențiometrice (electrozi Pt + + calomel) arată că zona de virare a indicatorului coincide cu incrimentul maxim al diferențialei curbei de titrare potențiometrică, ceea ce explică o bună concordanță care se obține prin procedeul volumetric vizual (abateri de aproximativ ± 1%).

Urmărind coloratia sării de diazoniu, se constată că aceasta nu interferează determinările.

În apropierea momentului de echivalență sînt necesare încetinirea vitezei de titrare și intensificarea agitării.

Aplicațiile metodei s-au făcut la comprimate, o cantitate din comprimate fin pulverizate fiind corespunzătoare la 10—20 mg substanță activă.

Rezultatele obținute sînt indicate în tabela 1.

În cazul soluțiilor injectabile se procedează la fel, pipetînd 2—4 cm³ soluție (corespunzînd la 10—20 mg substanță activă), cu deosebirea că după adăugarea a 5 cm³ soluție de acid clorhidric n, amestecul se fierbe 2—3 min pentru îndepărtarea bioxidului de sulf provenit de la stabilizarea soluției injectabile cu metabisulfit. Rezultatele obținute sînt indicate în tabela 2.

Tabela 1

PRIMPERAN COMPRIMATE (10 mg/comprimat)

Nr. crt.	Găsit, mg/comprimat	Abaterea ρ	
1	9,87	−0,06	M = 9,93
2	9,94	+0,01	S_m = ± 0,04
3	9,99	+0,06	S = ± 0,14
4	9,94	+0,01	α = 0,95
5	9,86	−0,07	t_α = 2,20
6	10,13	+0,20	A = 9,93 ± 0,09
7	9,72	−0,20	
8	9,83	−0,10	
9	9,80	−0,13	
10	9,88	−0,05	
11	10,20	+0,27	
12	10,08	+0,15	

Observații

M — media aritmetică a determinărilor.
S_m — abaterea medie pătratică pentru șirul de determinări.
S — abaterea medie pătratică pentru o determinare.
α — coeficient de siguranță.
t_α — parametru care depinde de α și gradul de libertate.
A — valoarea reală determinată cu relația:

$$A = M \pm t_\alpha S_m$$

Tabela 2

PRIMPERAN SOLUȚIE INJECTABILĂ (10 mg/2 cm³)

Nr. crt.	Găsit mg/2 cm³	Abaterea ρ	
1	10,08	+0,17	M = 9,91
2	10,04	+0,13	S_m = ± 0,05
3	10,09	+0,18	S = ± 0,18
4	9,84	−0,07	α = 0,95
5	9,78	−0,13	t_α = 2,20
6	10,17	+0,26	A = 9,91 ± 0,11
7	10,24	+0,33	
8	9,83	−0,08	
9	9,96	+0,05	
10	9,91	0,00	
11	9,73	−0,18	
12	9,75	−0,16	

Observații

M — media aritmetică a determinărilor.
S_m — abaterea medie pătratică pentru șirul de determinări.
S — abaterea medie pătratică pentru o determinare.
α — coeficient de siguranță.
t_α — parametru care depinde de α și gradul de libertate.
A — valoarea reală determinată cu relația:

$$A = M \pm t_\alpha S_m$$

1. Vasiliev, R., Wermescher, B. Cosmin, A., Mangu, M., Burnea, I. Lucrările conferinței naționale de farmacie, 1958, p. 147—155.
2. Vasiliev, R., Cosmin, A., Wermescher, B., Mangu, M. și Burnea, I. În: Farmacia, nr. 4, 1958, p. 327—332.
3. Vasiliev, R., Madgearu, M., Albu-Rădulescu, M. și Voinarovski, V. Lucrările conferinței naționale de farmacie, București, 1958, p. 155—159.
4. Vasiliev, R. și Wermescher, B. În: Farmacia nr. 1, 1959, p. 9—13.
5. Vasiliev, R., Cosmin, A., Mangu, M. și Burnea, I. Lucrările de contr. medical, Timișoara, I, 1960, p. 3—8.
6. Vasiliev, R., Burnea, I., Cosmin, A. și Mangu, M. În: Rev. Chim. nr. 7, 1960, p. 422.
7. Vasiliev, R., Cosmin, A., Wermescher, B., Mangu, M. și Burnea, I. În: Arzneimittel. Stand. Berlin, nr. 2, 1960, p. 1—10.
8. Vasiliev, R., Cosmin, A., Burnea, I. și Mangu, M. În: Farmacia nr. 1, 1961, p. 43—48.
9. Vasiliev, R., Cosmin, A., Mangu, M. și Burnea, I. În: Rev. Chim. nr. 3, 1960, p. 170.
10. Vasiliev, R., Cosmin, A., Mangu, M. și Burnea, I. În: Pharmazie Berlin nr. 8, 1962, p. 434—440.
11. Vasiliev, R. și Cosmin, A. În: Farmacia nr. 8, 1963, p. 477—481; Rev. Chim., nr. 4, 1963, p. 235.
12. Vasiliev, R., Mangu, M., Cosmin, A. și Burnea, I. În: Rev. Chim., nr. 1, 1964, p. 223—224.
13. Vasiliev, R., Cosmin, A., Mangu, M. și Burnea, I. Chimie analitique, Paris, 47, nr. 4, 1965, p. 203—207.
14. Vasiliev, R., Mangu, M., Burnea, I. și Cosmin, A. În: Rev. Chim. nr. 3, 1966, p. 174—175.

Cronică

Simpozionul « Tehnologii noi pentru neutralizarea şi epurarea biologică a apelor reziduale »

Între 6 şi 8 aprilie 1967 a avut loc la Uzina de fibre sintetice-Săvineşti primul simpozion cu tema « Tehnologii noi pentru neutralizarea şi epurarea biologică a apelor reziduale», organizat de MICh în colaborare cu Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor, cu sprijinul Comitetului de Stat al Apelor.

Au participat responsabili cu apele reziduale din marile combinate, uzine, fabrici ale Ministerului Industriei Chimice, specialişti din institutele de cercetare şi proiectare ale ministerului şi specialişti care lucrează în acest domeniu din Ministerul Petrolului, Ministerul Industriei Uşoare, Ministerul Industriei Alimentare şi institutele de cercetare şi proiectare subordonate.

În cadrul simpozionului s-au prezentat următoarele referate:

— Realizări în domeniul epurării apelor reziduale din unităţile MICh şi sarcini de viitor, ing. V. Dumitrescu, MICh.

— Orientări noi în epurarea biologică a apelor reziduale şi tratarea nămolurilor, ing. C. Papadopol, MICh.

— Unele aspecte privind epurarea apelor din R.F.G., ing. E. Lörinczi, C.S.A.— D.G.A.-Timişoara.

— Epurarea apelor reziduale cu cianuri, ing. E. Koncz — IMNR.

— Instalaţia de epurare biologică a apelor reziduale de la Fabrica de antibiotice-Iaşi, ing. C. Pal, Iaşi.

— Epurarea apelor de la o fabrică de lacuri şi cerneluri, ing. F. Medrea, IPROSIN .

— Relaţii între structură şi biodegradabilitatea detergenţilor, dr. ing. L. Vaicum, ISCH.

— Rezultate obţinute în epurarea fizico-chimică şi biologică a apelor reziduale de la C.C.H.— Brăila în staţia-pilot, ing. Al. Munteanu, chim. Eug. Cute şi ing. C. Negulescu, ISCH.

— Folosirea sulfatului feros de la decapări în locul sulfatului de aluminiu ca agent coagulant pentru apele reziduale din sectorul celulozei şi hîrtiei, ing. L. Braicu şi ing. E. Oprescu.

— Unele aspecte actuale privind protecţia calităţii apelor de suprafaţă şi subterane din ţara noastră, ing. C. Rădescu, CSA.

Lucrările au fost însoţite de numeroase fotografii, scheme, diagrame, hărţi. S-au prezentat filmele documentare româneşti « Să păstrăm curate apele ţării » şi « Apa în pericol ».

Referatele prezentate şi discuţiile purtate s-au situat la un nivel tehnic superior.

Preocupări de îmbunătăţire şi noutăţi în fabricarea aluminei

La Uzina de alumină din Oradea, Comitetul sindicatului şi Comisia inginerilor şi tehnicienilor au organizat în zilele de 24 şi 25 martie 1967 un simpozion cu tema: « Preocupări de îmbunătăţire şi noutăţi în fabricarea aluminei ».

La acest simpozion au participat delegaţi din partea M.I.Ch. — Direcţia generală I.M.N.R., Institutului de cercetări şi proiectări pentru industria metalelor neferoase şi rare şi C.N.I.T., I.D.T., Centrului de Documentare al M.I.Ch. şi din diverse întreprinderi de metalurgie neferoasă, delegatul Comitetului sindical orăşenesc etc.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de Ilie Miţian inginerul-şef al uzinei. Au fost prezentate şapte comunicări, dintre care se menţionează comunicarea « Noutăţi în tehnologia de fabricare a aluminei » prezentată de ing. Petre Vîgă. În această comunicare cu caracter mai general, au fost discutate diverse elemente de tehnică nouă, de a căror introducere se preocupă colectivul tehnic al uzinei, în scopul îmbunătăţirii procesului de producţie, precum şi diverse probleme legate de caracteristicile materiei prime şi ale utilajelor şi de varietatea proceselor tehnologice (măcinare, leşiere, descompunere, filtrare, evaporare, calcinare).

Colectivul de cercetători al uzinei a prezentat trei comunicări privitoare la unele aspecte secundare ale fabricării aluminei, şi anume: « Separarea vanadiului din soluţiile de aluminat », de ing. Vasilica Mitran, « Desilicierea soluţiilor de aluminat », de Ligia Pintea şi « Separarea galiului din soluţiile de aluminat », de Anton Zudor.

Ing. Sorin Breaz, a prezentat comunicarea: « Îmbunătăţirea calităţii aluminei prin folosirea de mineralizatori », realizată în colaborare cu Institutul de cercetări şi proiectări pentru industria metalelor neferoase şi rare. De asemenea au mai prezentat comunicări ing. Ioan Mărculescu « Probleme privind îmbunătăţirea automatizării la uzina de alumină » şi Pavel Chirilă « Elemente cu pondere mare şi căi de reducere a preţului de cost al aluminei ».

Lucrările prezentate au dovedit că în cadrul Uzinei de alumină din Oradea există preocupări temeinice în ceea ce priveşte aspectele tehnico-economice ale producţiei.

În cadrul discuţiilor care au avut loc, s-au făcut unele propuneri constructive cu privire la producţia de alumină.

Iniţiativa Uzinei de alumină din Oradea de organizare a acestui simpozion este binevenită. Ar fi însă util ca la un viitor simpozion să fie prezenţi cu unele comunicări privind fabricarea aluminei şi specialişti din institutele de cercetări şi proiectări, din învăţămîntul superior şi din alte uzine cu acelaşi profil etc. În acest mod, s-ar putea obţine rezultate mai bune, care ar conduce în viitor la o ridicare sensibilă a nivelului cantitativ şi calitativ al producţiei, la o îmbunătăţire a tuturor indicilor tehnico-economici.

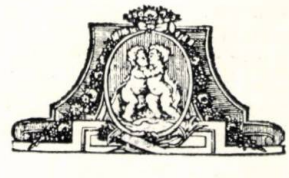
Pagini mai puţin cunoscute din istoria chimiei româneşti

Unul dintre capitolele mai puţin cercetate ale istoriei chimiei din ţara noastră este, fără îndoială, acela al învăţămîntului în domeniul chimiei.

Puţinele studii publicate pînă în prezent pe această temă au abordat în special disciplina chimiei, aşa cum se reflectă ea în şcolile cu caracter superior — Academiile Domneşti de la Iaşi şi Bucureşti, începînd cu anii de la sfîrşitul secolului al XVII-lea, şi colegiile din Transilvania — arareori vorbindu-se despre începuturile chimiei în învăţămîntul mediu cu caracter general sau profesional. În această direcţie este de semnalat că în ţările române chimia se întîlneşte ca obiect de predare la început în cadrul unor şcolarizări care pregăteau cadrele tehnice necesare exercitării meseriilor cu caracter chimic practicate în cadrul breslelor (producţia premanufacturieră şi apoi cea manufacturieră de potasă în secolul al XVII-lea în Transilvania şi Moldova; producţia de hîrtie în toate ţările române începînd cu secolul al XVI-lea în Transilvania şi Moldova şi secolul al XVII-lea în Moldova; producţia pulberii (praful de puşcă) prezentă în ţările române încă din secolul al XV-lea; producţia unor substanţe colorante de extracţie naturală etc., etc.) şi mai apoi ca disciplină temeinic aşezată în cadrul programei de învăţămînt al primelor gimnazii.

Este interesant de semnalat existenţa unor asemenea şcoli în care se predă şi chimia, în localităţi în care se dezvoltase sau se dezvolta o producţie chimică. Aşa este cazul gimnaziului « montanistic» din Zlatna. Şcoală cu caracter mediu, cuprinzînd 2 « clase » « umanistice » şi alte trei clase ale aşa-numitei Grammatices Schola, gimnaziul din Zlatna funcţionează în primii ani ai secolului al XIX-lea, reunind în cadrul corpului său profesoral un număr de 22 de profesori şi pedagogi români din totalul de 71 de cadre didactice care funcţionau ca atare în anul 1819. Printre aceştia se numără profesori ai claselor de « umanităţi » ca Augustin Teodor, Alexandru Aaron, Dionisie Kozma, Teodor Bogdan, Gherasim Pop şi alţii.

MATERIA
TENTAMINIS
PUBLICI,
QUOD
IN GYMNASIO REGIO MONTANO
ZALATHNENSI
PRIMO SEMESTRI
EXHIBITUM EST
MENSE MARTIO ANNO MDCCC XIX.



CLAUDIOPOLI
Typis Lycei Regii 1819.

Fig. 1

Unii dintre aceştia, ca de exemplu Augustin Teodor, predau «chimia pură» la clasa superioară umanistică, şi alţii, ca Dionisie Kozma, mineralogia la «Schola Grammatica Suprema».

Din studiul unor prospecte tipărite la Cluj în tipografia unui liceu local, în anul 1819, care prezintă în rezumat programa analitică, se poate constata că învăţămîntul chimiei, departe de a fi superficial, era aşezat pe o temeinică cunoaştere a materiei fiind foarte «la zi» cu ultimele cuceriri ale ştiinţei chimice din acea epocă. Astfel, în primul semestru al anului şcolar (împărţirea era în două semestre), în clasa «umanistică» inferioară se învăţau definiţiile chimiei ca ştiinţă şi practică, noţiuni generale despre corpurile chimice minerale şi formarea lor, afinitatea chimică (în sensul acordat pe atunci relaţiilor de asemănare stabilite pe bază de însuşiri similare sau comparabile, şi nu pe structură, încă insuficient sau deloc cunoscută). Un loc important era acordat descrierii combustiei ca proces (în sensul în care lămurise Lavoisier aspectele ştiinţifice ale problemei). Apa şi oxigenul se bucurau de o atenţie deosebită, constituind lecţii de sine stătătoare. În clasa superioară se continua materia anului precedent, tratîndu-se despre acizi, corpuri alcaline, pămînturi şi bineînţeles, despre metale. Un loc important pentru acestea din urmă îl ocupau metalele nobile şi fierul. Din educaţia chimică a elevilor nu lipseau însă nici cunoştinţele despre metalele alcaline şi, spre cinstea şcolii, este de semnalat că în cadrul disciplinei chimiei se vorbea şi despre seleniul pe care Berzelius îl descoperise numai cu doi ani mai înainte (1817) şi despre lithiul descoperit de Arfvedson o dată cu precedentul.

Mineralogia, în schimb, era tratată la un nivel scăzut, şi în clasificarea «mineralelor» se mai ţinea seama de desueta împărţire în pietre nobile şi opace, iar descoperirile făcute încă la începutul secolului de Hanej în cristalografie nu se reflectau în cursul ţinut.

Nivelul tratării chimiei în gimnaziul montanistic din Zlatna arată limpede că procesul de învăţămînt practicat aici avea o ţinută ştiinţifică, iar chimia cea mai avansată din acea vreme era cultivată cu tot interesul stîrnit de progresele ei.

Problemele actuale şi de perspectivă privind chimizarea agriculturii

Între 18 şi 20 mai 1967, a avut loc la Piatra Neamţ Consfătuirea tehnico-ştiinţifică cu tema «Probleme actuale şi de perspectivă privind chimizarea agriculturii», consfătuire organizată de Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor, în colaborare cu Consiliul Superior al Agriculturii şi Ministerul Industriei Chimice.

La această consfătuire au participat reprezentanţi ai Consiliului Superior al Agriculturii şi ai Ministerului Industriei Chimice, precum şi reprezentanţi ai altor ministere şi ai diverselor institute şi întreprinderi: M.I.A., M.E.F., ICECHIM, IPRAN, Combinatul de îngrăşăminte cu azot — Piatra Neamţ, G.A.S.—Giurgiu, I.C.C.P.T. — Fundulea, Institutul geologic, Staţiunea experimentală agricolă — Livada, I.C.H.V., I.M.N.R., I.C.C.A., I.C.C.F., I.C.Z., I.C.V.B. Pasteur, I.C.M.A Institutul de igienă, institute de învăţămînt superior din Bucureşti, Timişoara, Cluj, Iaşi etc.

Consfătuirea a avut ca scop analizarea situaţiei actuale în ceea ce priveşte producerea şi utilizarea diverselor substanţe chimice în agricultură, din punct de vedere calitativ şi cantitativ şi precum şi stabilirea, de comun acord, a unor recomandări, care, prin punerea lor în practică, să ducă la îmbunătăţirea sortimentelor actuale şi la fabricarea de noi sortimente.

Consfătuirea s-a deschis printr-o şedinţă comună, în care s-au prezentat două referate cu caracter general:

— Realizări şi probleme actuale în folosirea îngrăşămintelor chimice, ierbicidelor, produselor fitofarmaceutice şi biostimulatorilor, în lumina sarcinilor trasate de Congresul al IX-lea al P.C.R., prezentat de prof. dr. D. Davidescu membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, vicepreşedinte al C.S.A.

— Realizările M.I.Ch. şi direcţiile de dezvoltare pentru obţinerea îngrăşămintelor, ierbicidelor, produselor fitofarmaceutice şi biostimulatorilor, în lumina sarcinilor trasate de Congresul al IX-lea al P.C.R., prezentat de conf. ing. A. Constantinescu, director în M.I.Ch.

Aceste referate au scos în evidenţă măreţele realizări înfăptuite în ultimii ani în sectoarele chimie şi agricultură, creşterea capacităţilor de producţie a îngrăşămintelor cu azot şi fosfor şi a antidăunătorilor, îmbunătăţirea calitativă a chimicalelor necesare agriculturii, eficienţa extinderii chimizării în agricultură şi în zootehnie. S-a accentuat necesitatea cercetării ştiinţifice continue atît în domeniul chimiei, cît şi în domeniul agriculturii şi necesitatea colaborării permanente dintre specialiştii celor două sectoare, cu scopul stabilirii direcţiilor pe care trebuie să se îndrepte realizările viitoare.

În continuare, consfătuirea s-a desfăşurat separat pe următoarele trei secţii de specialitate:

— Îngrăşăminte, ierbicide şi stimulatori de creştere.

— Produse fitofarmaceutice.

— Biostimulatori furajeri şi medicamente de uz veterinar.

Au fost prezentate în total 35 de referate care au analizat problemele actuale sau de perspectivă ale fabricării şi utilizării chimicalelor specifice în agricultură şi zootehnie. Numeroasele discuţii purtate pe baza acestor referate au dovedit dorinţa participanţilor la consfătuire de a colabora rodnic, de a rezolva în comun diverse le probleme ale chimizării agriculturii.

În ultima zi a consfătuirii, într-o şedinţă comună, au fost prezentate trei referate cu caracter mai general (calitatea produselor chimice, mecanizarea proceselor de chimizare şi probleme de toxicologie) şi apoi a fost expus planul comun de măsuri, rezultate din această consfătuire.

În privinţa producerii de noi sortimente de chimicale s-au recomandat următoarele: să existe o preocupare permanentă pentru producerea de sortimente noi; să se treacă la producţia industrială numai după o amănunţită verificare experimentală; să se studieze modificările chimice ale culturilor sub influenţa îngrăşămintelor şi ierbicidelor; să se extindă valorificarea deşeurilor industriale cu conţinut mic de elemente active; să se analizeze posibilităţile utilizării îngrăşămintelor cu sulf; să fie realizat un sortiment mai bogat de ierbicide selective; să se producă noi insecticide şi raticide cu eficacitate ridicată; să se găsească noi formule de biostimulatori furajeri din materii prime indigene; să se producă drojdii furajere din materii prime necomestibile să să se studieze noi enzime, antioxidanţi şi aminoacizi pentru îmbunătăţirea gustului furajelor.

În legătură cu produsele fabricate în prezent, s-au tras următoarele concluzii: trebuie să se îmbunătăţească caracteristicile fizico-chimice ale îngrăşămintelor, în special cele ale azotatului de amoniu, care în prezent este aglomerabil şi produce dificultăţi la utilizare; este necesar să se ia măsuri de tipizare şi îmbunătăţire a ambalajelor pentru chimicalele destinate agriculturii şi să se introducă o codificare a diverselor sortimente; pentru produsele toxice este necesar să se indice vizibil instrucţiunile de utilizare; trebuie urgentată definitivarea tehnologiei valorificării zăcămintelor indigene de potasiu şi extinsă fabricarea fosfatului de calciu din materii prime minerale. În privinţa utilizării produselor chimice în agricultură, s-au semnalat următoarele necesităţi: să se evite pierderile şi degradările chimicalelor printr-un transport şi o depozitare corespunzătoare; să se studieze folosirea aparaturii moderne de stropit de mic litraj şi se să elaboreze instrucţiuni pentru depozitarea şi manipularea substanţelor toxice.

S-au mai făcut şi alte recomandări privind terminologia chimicalelor utilizate în agricultură, privind pregătirea unor cadre specializate în chimie agricolă etc.

Consfătuirea a apreciat că volumul de muncă, necesară pentru ridicarea la un nivel superior a chiminizării agriculturii, este foarte mare, dar că, prin colaborarea strînsă a tuturor inginerilor şi tehnicienilor care lucrează în acest domeniu, sarcinile actuale pot fi realizate cu succes. S-a recomandat să se urmărească cu atenţie noutăţile apărute pe plan mondial, pentru a se putea ţine pasul cu acestea. Secţiile de specialitate ale C.N.I.T. trebuie să se preocupe şi mai intens de actualele probleme ale chimizării agriculturii, iar revistele de specialitate şi documentare tehnică trebuie să reflecte mai cuprinzător asemenea probleme.

În cuvîntul de închidere a consfătuirii, conf. ing. A. Constantinescu a arătat că asemenea consfătuiri mixte privind chimizarea agriculturii (prima a avut loc în 1955) tind să devină o tradiţie. Consfătuirea de la Piatra Neamţ a marcat un important salt calitativ în munca specialiştilor celor două sectoare, nivelul tehnico-ştiinţific al lucrărilor prezentate fiind mult mai ridicat ca în trecut. S-a realizat un schimb larg de păreri, s-a căutat înţelegerea tuturor problemelor actuale şi s-au stabilit noi direcţii de colaborare, atît în cercetare, cît şi în experimentarea şi interpretarea rezultatelor obţinute. În acest fel s-a răspuns cu succes sarcinilor trasate de Congresul al IX-lea al P.C.R. în privinţa chimizării agriculturii.

NOI COPOLIMERI pe bază de oxid de carbon şi combinaţii carboxilice au fost realizaţi în fază de cercetare în Italia. Datele preliminare obţinute indică posibilitatea utilizării acestor copolimeri cu greutate moleculară redusă ca materii prime la fabricarea lacurilor, adezivilor, plastifianţilor şi agenţilor auxiliari textili. Copolimerii cu greutate moleculară mai mare duc la produse cu cristalinitate ridicată.

UN NOU PROCEDEU DE FABRICARE A TETRAHIDROFURANULUI s-a realizat recent în S.U.A., ocolindu-se calea clasică care pornea de la furfurol. Procedeul propus se bazează pe acetilenă şi formaldehidă, care sub aspectul preţului de cost sînt competitive cu furfurolul, al cărui preţ de vînzare este în creştere şi este din ce în ce mai greu de procurat. Noua instalaţie, care va intra în funcţiune în 1968, satisfăcînd cererile de tetrahidrofuran solvent, va permite închiderea unei instalaţii mai vechi care se bazează pe furfurol.

PROCEDEUL WULFF PENTRU FABRICAREA CONCOMITENTĂ A ACETILENEI ŞI ETILENEI A REINTRAT ÎN ACTUALITATE, prin realizarea pe baza lui a unor instalaţii industriale de mare capacitate. Astfel, în 1965, în Anglia au intrat în funcţiune două instalaţii Wulff, fiecare cu cîte o capacitate de 30 000 t/an acetilenă şi etilenă, iar în R. F. a Germaniei o unitate cu o capacitate de 220 000 t/an acetilenă şi etilenă. Unul dintre avantajele procedeului Wulff îl constituie posibilitatea alimentării instalaţiilor cu o gamă variată de materii prime, de la etan pînă la motorină. Ca agent de combustie se utilizează aerul, ceea ce face ca să nu fie necesare instalaţii conexe pentru producerea oxigenului. Cuptoarele de piroliză sînt compuse dintr-o masă de alumină în care secţiunea liberă pentru circularea gazelor reprezintă circa 25% din secţiunea totală a masei refractare, repartizată pe o serie de canale cu diametrul de 1 cm.

O instalaţie este compusă din două cuptoare care lucrează alternativ în 4 timpi caracteristici, ceea ce conferă procedeului continuitate.

În timpul 1 cuptorul este încălzit cu gaze combustibile, aducîndu-se masă refractară la temperatura necesară pirolizei.

În timpul 2 materia primă supusă pirolizei intră în cuptor, parcurgîndu-l în sens invers, faţă de timpul 1. În această fază, circa jumătate din cuptor, care în prima fază a servit la preîncălzirea aerului şi deci acum are o temperatură mult mai scăzută, serveşte la răcirea gazului de piroliză, evitînd în felul acesta degradarea etilenei şi acetilenei produse.

Timpii 3 şi 4 sînt similari cu primii doi, cu deosebirea că sensurile de parcurgere a cuptorului de gazele combustibile şi materia primă sînt inversate.

Combinarea a două cuptoare permite ca în timp ce primul să se afle în faza întîi, cel de-al doilea să se afle în faza de piroliză. Fiecare dintre cele patru faze durează circa 1 min, alternarea lor într-un sistem de două cuptoare realizîndu-se prin intermediul unor ventile reglate automat pe bază de program. Prin varierea cantităţii de combustibil ars în cuptor se pot obţine temperaturi diferite.

Temperatura de 1 000 pînă la 1 300°C corespunde producţiei de acetilenă, funcţie de materia primă utilizată, în timp ce temperaturi între 800 şi 1 000°C corespund producţiei concomitente de acetilenă şi etilenă.

În cazul pirolizei propanului, la circa 1 100°C, se obţine, cu un randament de circa 55% faţă de materia primă, un amestec de acetilenă şi etilenă.

Piroliza motorinei la circa 1 000°C duce la un randament de 47% de amestec $C_2H_2 + C_2H_4$. La temperatura de 800–900°C atît la piroliza propanului cît şi la cea a motorinei se obţin circa 40% etilenă, randamentele în acetilenă fiind mult mai mici, în cazul în care piroliza este condusă la 1 150°C, indiferent de materia primă, se obţin randamente foarte mari de acetilenă (20–30%) şi cantităţi reduse de etilenă. Se poate lucra

NOUTĂŢI TEHNICO-ŞTIINŢIFICE

atît la presiunea atmosferică cît şi la presiune parţială redusă prin diluare cu abur.

Se utilizează abur de presiune joasă pentru diluare, abur de 12 atm pentru încălzirea fierbătoarelor şi abur de 35 atm pentru turbina care acţionează compresoarele gazelor de piroliză.

Capacitatea cuptoarelor utilizate în prezent se ridică la 8 000–10 000 t/an amestec de acetilenă şi etilenă.

Un exemplu tipic de compoziţie a gazelor, funcţie de diferite materii prime, este următorul:

Materia primă:	*Propan*	*Motorină*	*Benzină*
– Temperatura de piroliză, °C	1 090	1 050	885
– Compoziţia gazului, % mol:			
Hidrogen	48	43,4	17
Metan	16	17,3	19,6
Acetilenă	12,1	12,9	12
Etilenă	11,9	11,7	32

Diferenţa, la toate materiile prime se obţin N_2, CO, CO_2, C_2H_6 cît şi un procent însemnat de concentrate aromatice.

În cazul utilizării benzinei (final 120°C) consumurile specifice sînt următoarele:

	t acetilenă	*t* C_2H_2 + *t* C_2H_4
– Benzină, t	3,75	4,70
– Abur 35 atm, t	16,6	17,50
– Energie electrică, kWh	820	1 810,0
– Apă, m³	50	50
– Combustibil, 10^6 kcal	11,9	12,7

Acetilena şi etilena se separă şi se purifică din gaze printr-unul dintre procedeele clasice.

Parte din hidrogenul separat din gazele brute de cracare se utilizează drept combustibil pentru încălzirea cuptoarelor de cracare.

UN PROCEDEU PENTRU RECUPERAREA PIERDERILOR DE PLATINĂ ŞI RHODIU la fabricarea acidului azotic a fost pus recent la punct în R. F. a Germaniei.

Pierderile care se ridică la circa 0,2 g aliaj Pt – Rh pe tona de azot tratat se recuperează în proporţiede 40% prin intermediul unei pînze de paladiu, aur sau aliajele acestor metale, plasată în circuitul gazelor provenite de la oxidarea amoniacului.

ÎN R. F. A GERMANIEI S-A TRECUT RECENT LA UTILIZAREA UNUI PROCEDEU PENTRU RECUPERAREA ACIDULUI CLORHIDRIC REZIDUAL DIN BĂILE DE DECAPARE A TABLEI.

Deşi procedeul de decapare a tablei cu acid clorhidric este însuşit de mult timp de oţelării, totuşi adoptarea lui a întîrziat datorită problemelor tehnice şi economice legate de regenerarea acidului uzat. Dificultăţile apar în special în legătură cu cantităţile mari de clorură feroasă şi acidul în exces.

Cîteva dintre oţelăriile care datorită condiţiilor economice locale folosesc decapajul cu acid clorhidric trimit acidul uzat în sonde epuizate sau altele îl neutralizează înainte de a-l deversa în cursuri de apă.

Alte oţelării, în special în S.U.A., au adoptat procedeul Dravo-Ruthner, care constă din prăjirea oxidativă a clorurii feroase atomizate în cuptoare mari, la temperaturi ridicate, conform reacţiei:

$$2\ FeCl_2 + 2H_2O + {}^1/_2\ O_2 = Fe_2O_3 + 4\ HCl$$

Îmbunătăţirea acestui procedeu sub aspect economic şi tehnic a constituit o preocupare permanentă a tuturor consumatorilor mari de acid clorhidric pentru decapaj. Ca urmare a cercetărilor efectuate în R. F. a Germaniei într-o instalaţie-pilot, în anul 1965 s-a reuşit să se pună la punct o variantă îmbunătăţită a acestui procedeu.

În linii mari, fazele principale ale procedeului sînt următoarele:

Soluţia acidă de $FeCl_2$ este concentrată preliminar, prin intermediul gazelor fierbinţi rezultate din proces, la circa 13% HCl şi 20% $FeCl_2$. Soluţia este introdusă într-un reactor cu pat fluidizat de nisip, încălzit cu ajutorul gazului metan sau al altui combustibil uzual la 800–810°C. Gazele de reacţie care părăsesc reactorul trec printr-un ciclon unde depun oxidul feric, iar apoi parcurg în sens contrar schimbătorul de căldură care serveşte la concentrarea preliminară a soluţiei, după cum s-a menţionat. Gazele care conţin acum acid clorhidric, vapori de apă şi produsele rezultate la arderea combustibilului intră într-un turn de absorbţie, în care acidul clorhidric este absorbit în soluţia uzată. Soluţia rezultată conţine 12% HCl şi 70 g/l fier.

Procedeul modificat, prin adoptarea concentrării preliminare a soluţiei şi a patului fluidizat de nisip, permite realizarea unei instalaţii mai compacte, lipsa orificiilor de pulverizare şi o flexibilitate mai mare, fapt care permite exploatarea instalaţiei la 1/10 din capacitatea maximală.

Oxidul de fier este de bună calitate, putînd fi folosit ca pigment, conţinutul de clor fiind redus.

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Stările-standard cu presiune fixată în termodinamică și cinetică. Se examinează modul în care pot fi alese stările-standard de presiune și consecințele alegerii asupra expresiilor constantelor de echilibru și constantelor de viteză ale unor reacții chimice (procesele electrochimice sînt incluse în discuție). Importanța alegerii stării-standard pentru presiune, în cazul tranzițiilor de fază, este, de asemenea, discutată.

Rock, A. P., J. Chem. Educ., **44**, nr. 2, febr. 1967, p. 104–108.

Adsorbția compușilor organici cu sulf din soluții cu ajutorul sitelor moleculare. Compușii organici cu sulf (1-pentantiol, 3-metil-1-butantiol, 2,4-dimetil-3-tiapentan, 3-tianonan, 5-tianonan, 8-tiapentadecan, 1,3-difenil-2-tiapropan) sînt adsorbiți din soluții în decalină de către zeoliți CaX. La concentrații inițiale de 0,018–0,026% greutate, se adsoarbe între 60% (8-tiapentadecan) și 100% (tioli). Desorbția este practic cantitativă.

Griazeb, N. N. și Rahlevskaia, M. N., J. Fiz. Him., **41**, nr. 3, mart. 1967, p. 622–625.

Studiul gaz-cromatografic al sistemelor donor-acceptor. Stabilitatea relativă a complecșilor cu transfer de sarcină ai 2,4,7-trinitrofluorenonei cu diverse hidrocarburi aromatice (alchilbenzeni, alchilnaftaline), amine aromatice (anilină și alchilamine) și heterocicli cu O și N (aril furani și alchilichinoline) este determinată prin cromatografie de gaze. În acest scop se folosește trinitrofluorenona drept fază staționară și se studiază datele de reținere în comparație cu cele obținute pe o coloană cu ulei de silicon drept fază staționară.

Cooper, A. R., Crowne, C. W. P. și Farell, P. G., Trans. Farady Soc. **63**, nr. 2, febr. 1967, p. 447–454.

Efectul temperaturii asupra adsorbției acidului stearic din soluție pe negru de fum.

Wright, E. H. M., Chem. Ind., nr. 12, 25 mart. 1967, p. 506–507.

CINETICĂ

Asupra cineticii pirolizei propanului în strat fluidizat. Într-o aparatură de vid dinamică, cu reactor cu strat fluidizat, au fost cercetate cinetica formală și mecanismul pirolizei propanului în domeniul de temperatură 700–850°C, la presiuni reduse și durate de contact scurte. În acest scop au fost determinate ordinul de reacție, constantele de viteză, energia de activare și factorul de frecvență și s-a urmărit compoziția produselor de piroliză în funcție de condițiile de reacție.

Bach, G. și Nowak, S., Chem. Tech. (Berlin), **19**, nr. 3, mart. 1967, p. 161–166.

Cinetica reacției de interschimb vinilic între acidul benzoic și acetatul de vinil. În prezența acetatului mercuric dizolvat în complexul acid acetic-trifluorură de bor, acetatul de vinil cedează grupa vinilică acidului benzoic. Reacția este de ordinul întîi, față de concentrațiile de acid acetic-BF_3 și acetat mercuric. La un raport HgO/BF_3 constant și supraunitar, ordinul total de reacție este doi. În raport cu concentrația acidului benzoic ordinul de reacție tinde către 1 la concentrații joase de acid. În mediu de acetat de etil, viteza de reacție depinde liniar de concentrația acetatului de vinil; energia de activare este de 9,4 kcal/mol.

Se propune un mecanism, ținînd seama de asocierea acizilor carboxilici și de celelalte efecte observate.

Slinckx, G. și Smets, G., Tetrahedron, **23**, nr. 3, mart. 1967, p. 1 395–1 403.

Reacția între etilenă și apa de clor într-o coloană cu pereți stropiți. II. Ecuații de viteză. Se estimează parametrii cinetici ai reacției determinante de viteză (formarea complexului în fază lichidă $C_2H_4 \ldots Cl_2$) pentru reacția între etilenă și clor dizolvat. Se dau vitezele de sorbție în soluții acidulate cu HCl 0,3 n, și neacidulate, la timpi de contact de 0,1 s, la 30 și 20°C. Se determină vitezele nedimensionale de sorbție (viteza reală de sorbție raportată la viteza de sorbție într-o soluție echivalentă nereacționînd, în condiții comparabile) $\Theta_{20^\circ C} - 99{,}800$ l/g·mol·s și $\Theta_{30^\circ C} - 184\,000$ l/g·mol.·s, corespunzînd unei energii de activare de 11 kcal/mol.

Dun, P. W. și Wood, T., J. Appl. Chem., **17**, nr. 2, febr. 1967, p. 53–56.

Studiul reacției chimotripsinei cu *L*-1-clor-3-tosilamido-4-fenil-2-butanonă. Constanta cinetică de ordinul doi pentru reacția α-chimotripsinei cu *L*-1-clor-3-tosilamido-4-fenil-2-butanona (TPCK) este dependentă de o grupă bazică cu $pK = 6{,}8$ și de o grupă acidă cu $pK = 8{,}9$. Nu s-a observat ionizarea grupei tosilamidă a TPCK la 9,9. Benzamida inhibă reacția dintre TPCK și chimotripsină cu o constantă de inhibiție identică cu cea observată în reacțiile de hidroliză catalizate de enzimă. Grupa bazică cu $pK = 6{,}8$ a fost identificată ca fiind o grupă imidazolică a histidinei-57. Grupa acidă cu $pK = 8{,}9$ pare a fi aceeași cu grupa care controlează constanta cinetică de ordinul doi din reacțiile de hidroliză catalizate de α-chimotripsină.

Kézdy, F. J., Thomoson, A., și Bender, M. L., J. Am. Chem, Soc., **89**, nr. 4, 15 febr. 1967, p. 1 004–1 009.

Cinetica arderii cocsului la regenerarea unui catalizator

Metcalfe, T. B., Brit. Chem. Eng., **12**, nr. 3, mart. 1967, p. 388–389.

Cinetica autooxidării toluenului catalizată de acetatul de cobalt

Marimoto, T. și Ogata, Y., J. Chem. Soc., **B**, nr. 1, ian. 1967, p. 62–66.

Cinetica oxidării în fază gazoasă a *p*-cumenului cu oxigen, în acid acetic, în prezența bromurii de cobalt

Pancenkov, G. M., Grinev, V. S. și Kolesnikov, I. M., J. Fiz. Him. **41**, nr. 3, mart. 1967, p. 722–725.

CATALIZĂ

Rezultatele încercărilor pentru oxidarea amestecurilor amoniac — aer pe rețele de catalizator platină-reniu. Pentru oxidarea amestecurilor de amoniac-aer în vederea fabricării acidului azotic se folosesc rețele de catalizator alcătuit, de obicei, din aliajele de metale prețioase 95% Pt și 5% Rh sau 93% Pt, 3% Rh și 4% Pd. Propunîndu-se folosirea drept catalizator a unor aliaje de platină și cu alte metale, s-a urmărit posibilitatea înlocuirii parțiale sau totale a rodiului cu reniu. Încercările efectuate au arătat însă că reniul nu este adecvat drept componență de aliere a platinei, randamentele în oxid de azot realizate cu un catalizator Pt-Re fiind cu 1–2% mai mici decît cele realizate folosind un catalizator Pt-Rh. Folosirea unui asemenea catalizator este discutabilă și din punct de vedere economic, deoarece pierderile în metal nobil sînt de 6–10 ori mai mare decît la catalizatorul Pt-Rh.

Porzel, W., Chem. Tech., (Berlin), **19**, nr. 3, mart. 1967, p. 169–171

Particularitățile oxidării catalitice la temperatură joasă a propenei în fază gazoasă. Oxidarea propenei la 240–320°C, pe catalizator V_2O_5 și Al_2O_3 cu compoziția (în greutate 7 : 3, la raport molar $C_3H_6 : O_2$ de 1 : 4,2 și încărcare 0,317 kg/l, duce la formare de acid acrilic (10,2–18,4%), acid propionic (pînă la 13,2%), acid acetic (18–41%), acroleină (2,0–6,2%), acetaldehidă (2,4–21,0%) și alte produse (CO, CO_2, HCHO, HCOOH 7–62%). Formarea de

acizi atinge un maximum la circa 300°C. Se arată dependența randamentelor în produsele enumerate, funcție de temperatură.

Suvorov, B. V., Sembaev, D. H. și Rafikov, S. R., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **172**, nr. 5, mart. 1967, p. 1 096–1 098.

Cercetarea selectivității și stereospecificității în procesul de hidrogenare a 2-butin-1,4-diolului pe catalizatori cu schelet de nichel, cobalt și de paladiu. Hidrogenarea 2-butin-1,4-diolului în soluție 13% în alcool în prezența catalizatorilor cu schelet de nichel, cobalt și paladiu pe cărbune decurge cu selectivitate 90–95% și stereospecificitate 93,5–97,5%. Catalizatorul conține ca produs final 1,4-butandiol și ca intermediar prezent în cantitate mai mare trans-2-buten-1,4-diol. În prezența alcoolilor sau a piridinei, ca produs principal apare cisbutendiolul, conținutul în butandiol fiind 1,6–9,7%. În mediu apos, la 33–85 at și 20–35°C, produsul principal este de asemenea cis-butendiolul.

Freidlin, L. H., Jukova, I. F. și Litvin, E. F., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 2, febr. 1967, p. 310–317.

Hidrogenarea catalitică omogenă a aldehidelor nesaturate pentru a da aldehide saturate. Tri-(trifenilfosfina)clorrodiul[I] dizolvat în benzen de aerat este un catalizator omogen pentru hidrogenarea aldehidelor nesaturate la 25°C și 1 at la aldehidele saturate corespunzătoare, cu peste 60% randament. Complexul analog al ruteniului, ca și complecșii carbonilici $MCl(CO)(Ph_3P)$, în care M = Ir sau Rh, necesită presiuni înalte și nu sînt selectivi.

Jardine, F. H. și Wilkinson, G., J. Chem. Soc., C, nr. 4, febr. 1967, p. 270–271.

Studii potențiometrice asupra unor catalizatori de nichel pulverulenți. Pentru cercetarea unor substanțe mărunțite, în ultimii ani a fost elaborată o metodă nouă, foarte sensibilă, dar totodată simplă, cu ajutorul unor măsurători de potențial la electrozi pulverulenți, întrucît s-a dovedit că potențialul electrolizilor pulverulenți față de starea suprafeței fazei solide mărunțite este funcție a acestei stări și poate deci folosi pentru caracterizarea ei. Ținînd seama că activitatea catalitică a unui catalizator este, de asemenea, o funcție a stării suprafeței lui, s-a urmărit dacă există o legătură între activitatea catalitică a unui catalizator și potențialul electrodului pulverulent format din el. Cercetările au fost efectuate asupra catalizatorului de nichel, denumit «formic», folosit la hidrogenarea grăsimilor, care a fost caracterizat cu ajutorul metodei cinetice și potențiometrice. S-a stabilit că unei activități catalitice superioare îi corespunde un potențial mai mic de electrod pulverulent în raport cu electrodul de calomel saturat.

Niewiadomski, H. și Drozdowski, B., Fette Seifen. Anstrichmittel, **69**, nr. 2, febr. 1967, p. 67–70.

Îmbătrînirea sistemului catalitic triclorură de titan-trietilaluminiu. S-a cercetat desfășurarea reacției dintre triclorura de titan activată prin măcinare în *n*-heptan și trietil-aluminiu și s-au analizat fazele solidă, lichidă și gazoasă rezultate din reacție. Reacția dintre cele două componente ale sistemului catalitic s-a studiat și în decursul polimerizării și s-a stabilit o desfășurare similară. Datele experimentale au dus la concluzia că scăderea activității catalizatorului în timpul polimerizării reprezintă o consecință directă a reacției dintre cele două substanțe, componente ale sistemului catalitic.

Ambroz, J., Burianova, L. și Hamrik, O., Chem. Prûmysl, **17/42**, nr. 2, febr. 1967, p. 69–73.

Model matematic de aparat industrial pentru regenerarea catalizatorului silicat de aluminiu în strat mobil. A fost elaborat un model matematic de aparat industrial reactiv cu strat mobil de catalizator în care se pot introduce și evacua substanțele și căldura. Aparatul poate fi folosit pentru proiectarea și conducerea optimă a procesului. De asemenea permite să se studieze pe model efectele și schimbările tehnologice și constructive referitoare la procesul chimic. Modelul matematic cuprinde un sistem de ecuații algebrice și diferențiale și poate fi utilizat pentru modelarea și optimizarea procesului cu ajutorul unor dispozitive analogice.

Jorov, Iu. M., Pancenkov, G. M., Kozlov, M. V. ș.a. Him. Tehnol. Topliv i Masel, **12**, nr. 2, febr. 1967, p. 41–44.

Studii cu trasoare ale reacțiilor catalizate de acizi. VI. Redistribuirea deuteriului și efectele izotopice la izomerizarea *n*-butene peste catalizatori de alumină și silico-alumină

Hightower, J. W. și Hall, W. K., J. Am. Chem. Soc., **89**, nr. 4, 15 febr. 1967, p. 778–787.

Izotopii carbonului în studiul catalizei eterogene

Trimm, D. L., Chem. Ind. (London) nr. 13, apr. 1967, p. 534–539.

PROCESE ȘI APARATE

Procese de absorbție care utilizează coloane cu umplutură. Se analizează mecanismul procesului de absorbție, subliniindu-se faptul că acest proces este mult mai complex decît un proces de difuziune la interfața dintre un gaz și un lichid. Gazele a căror soluție permite realizarea unui grad ridicat de disociere electrolitică prezintă coeficienți de transfer de masă ridicați, în timp ce gazele care nu se disociază în soluție prezintă coeficienți de transfer de masă proporționali cu solubilitatea lor. În continuare se descriu mecanismele proceselor de absorbție a bioxidului de carbon și a hidrogenului sulfurat în cazul folosirii unor catalizatori sau a unor amestecuri de dizolvanți organici și rezultatele practice obținute pe baza unor cercetări recente.

Eckert, J. S., Foote, E. H., Rollison, L. R. și Walter, L. F. Ind. Eng. Chem. (Internat. Ed.), **59**, nr. 2, febr. 1967, p. 41.

Extracția hidrocarburilor aromatice cu alchilencarbonați C_9-C_{10}. În urma încercărilor s-a stabilit solubilitatea hidrocarburilor aromatice C_9-C_{10} în carbonații de propenă și clorpropenă la temperaturi de la 0 la 100°C. S-a constatat că acești carbonați pot fi utilizați cu succes pentru extracția hidrocarburilor aromatice. Carbonatul de propenă este superior carbonatului de clorpropenă în ceea ce privește eficiența extracției, de aceea utilizarea primului în extracția hidrocarburilor aromatice C_9-C_{10} este recomandată cu precădere. Încercările au arătat că cele mai bune rezultate se obțin în extracția hidrocarburilor aromatice C_9-C_{10} cu carbonat de propenă la temperatura de 20–50°C și cu carbonat de clorpropenă la 75–100°C.

Grișcenko, N. F. și Pokorskii, V. N., Him. Tehnol. Topliv i Masel, **12**, nr. 2, febr. 1967, p. 27–28.

Metode de calcul pentru descompunerea amestecurilor binare, greu de separat, prin absorbție selectivă sau distilare extractivă. Descompunerea amestecurilor binare cu puncte de fierbere apropiate, prin absorbție selectivă cu ajutorul dizolvanților, are la bază aceleași principii fizice ca și distilarea extractivă. S-a stabilit o diagramă de echilibru valabilă pentru amîndouă cazurile, care se aplică unui amestec bine definit, independent de diverși parametri, ca; presiunea totală, consumul specific de dizolvant, conținutul în gaz inert, pierderile de presiune.
Pentru calculul echilibrului de faze al unui amestec neideal de mai multe substanțe se poate utiliza o metodă care nu necesită decît datele unui amestec binar.

Nagel, O. și Sinn, R., Chem. Ing. Tech., **39**, nr. 5–6, mart. 1967, p. 275–282.

Tasarea sferelor la întîmplare. Straturi de particule solide, regulate sau neregulate, se întîlnesc într-un mare număr de operații unitare din ingineria chimică. Proprietățile lor prezintă interes la filtrare, uscare, schimb ionic și fluidizare, precum și la transportul și depozitarea materialelor. Considerînd, pentru simplificare, particulele avînd formă sferică, sînt descrise proprietățile unor straturi de sfere tasate la întîmplare: numărul de coordinație și golurile în asemenea straturi, metode pentru formarea unor straturi de sfere așezate la întîmplare, influența formei și dimensiunilor recipientului, proprietățile unor amestecuri de sfere avînd dimensiuni diferite etc.

Ridgway, K. și Tarbuk, K. J., Brit. Chem. Eng., **12**, nr. 3, mart. 1967, p. 384–388.

Influența fenomenelor de difuziune longitudinală asupra condițiilor de regim în reactoare cu flux longitudinal. În cazul special de simplu al unei reacții exoterme de ordinul zero, a fost cercetată problema condițiilor de regim posibile într-un reactor chimic cu flux longitudinal, în prezența unor fenomene de difuziune longitudinală de căldură și de materie. Rezultatele calculelor au arătat că pentru diferitele

combinări ale valorilor parametrilor caracteristice sistemului sînt posibile sau una sau trei stări staţionare. Aplicarea unui criteriu de stabilitate permite să se confirme că în cazul prezenţei a trei stări posibile, una dintre ele este nestabilă. Reactoarele care funcţionează în condiţiile unui regim «nesensibil» sînt caracterizate de un profil de temperatură care nu diferă mult de profilul ce se obţine pe cale de calcul, neţinînd seama de difuziune. Rezultă că criteriile de sensibilitate constituie un ajutor preţios la proiectarea reactoarelor chimice, permiţînd prevederea, pentru calcularea proiectului, dacă se poate utiliza un model matematic simplificat sau trebuie să intervină şi fenomenele de difuziune, pentru a avea un model suficient de apropiat de realitate.

Collina, A., Buzzi Ferraris, G. şi Dente M., Ing. Chim. Ital., 3 nr. 3, mart. 1967, p. 21–26.

Instabilitatea hidrodinamică a fluidelor stratificate cu diferite densităţi şi viscozităţi. A fost studiată stabilitatea hidrodinamică a unui strat de fluid neviscos cuprins între straturile unui alt lichid, de asemenea neviscos, precum şi a unui strat de fluid viscos, cuprins între straturile unui lichid tot vîscos. S-a constatat că grosimea stratului intercalat influenţează factorul de amplificare al perturbaţiei pînă la valori ale produsului între numărul de unde şi înălţimea stratului, de ordinul unităţii.

Volpicelli, G., Ing. Chim. Ital. 3, nr. 3, mart. 1967, p. 58–64.

Aparatură pentru măsurarea conductibilităţii electrice în timpul polimerizării. Se descrie o aparatură elaborată pentru cercetarea polimerizărilor catalizate de ioni, care permite atît urmărirea cineticii de reacţie, cît şi variaţia conductibilităţii electrice în dizolvanţi nepolari. Aparatul permite determinarea conductibilităţii electrice a soluţiilor pînă la valoarea de $10^{-15}\Omega^{-1}cm^{-1}$. Se dau schemele constructive şi electrice.

Svestka, M. şi Matyska, B., Chem. Listy, **61**, nr. 2, febr. 1967 p. 245–251.

Etalonarea termocuplurilor printr-o metodă comparativă dinamică: aplicarea termocuplurilor de cupru — constantan şi cromel — constantan (BTE-CTE)

Loiseleur, B., Clechet, P. şi Merlin, J. C., Bul. Soc. Chim. France, nr. 2, febr. 1967, p. 677–684.

COROZIUNE

Coroziunea nichelului în soluţii clorhidrice şi sulfatice. S-a măsurat rezistenţa nichelului la coroziune în soluţii clorhidrice şi sulfatice. S-a stabilit că valoarea potenţialului de depasivare, E_D este determinată de adsorbţia ionilor de clor de către suprafaţa electrodului şi că rezistenţa la coroziune creşte cu micşorarea concentraţiei în ioni clor.
Potenţialul de depasivare poate fi exprimat în funcţie de concentraţia în ioni clor cu ajutorul izotermei de adsorbţie a lui Freundlich. El creşte o dată cu creşterea alcalinităţii soluţiei, în mediu acid este practic independent de concentraţia acidului.

Tonšek, J., Collection Czechoslov. Chem. Commun., **32**, nr. 2, febr. 1967, p. 685–692.

Coroziunea în acid azotic a oţelurilor carbon şi aliate

Beskov, S. D., Sova, Ia. D. şi Kocetkova, L. I., J. Prikl. Him., **40**, nr. 2, febr. 1967, p. 330–334.

CHIMIE ANORGANICĂ

Contribuţie la studiul mecanismului reacţiilor dintre var şi sulfat de cupru. Au fost întreprinse cercetări cu scopul de a cunoaşte mai bine cinetica reacţiilor dintre var şi sulfat de cupru, precum şi succesiunea etapelor care duc la formarea unui precipitat iniţial defectuos cristalizat şi avînd caracter de hidrogen.
Pentru determinarea caracteristicilor cinetice ale reacţiilor care pot avea loc, s-au studiat legile variaţiilor conductivităţii şi *p*H-ului în funcţie de timp. De asemenea s-a urmărit compoziţia amestecului în funcţie de timp la o anumită temperatură.
Pe baza rezultatelor obţinute se deduce că etapa determinantă este trecerea în soluţie a varului. La începutul reacţiei, tot cuprul este blocat în sulfatul bazic. Acesta are formula probabilă $Cu_4Ca_4SO_4(OH)_{14} \cdot 2H_2O$. El se formează mai întîi în stare cvasi-amorfă, şi apoi cristalizează în timp, cînd temperatura depăşeşte 20°C.

Decroly, C. şi Ghodsi, M., Ind. Chim. Belge, **32**, nr. 3, mart. 1967, p. 265–283.

Aplicarea spectroscopiei Raman în chimia anorganică. În prima parte a articolului se expun pe scurt principiile teoretice ale spectroscopiei Raman. În a doua parte sînt prezentate aplicaţiile spectroscopiei Raman în chimia anorganică şi informaţiile ce se pot obţine asupra structurii compuşilor prin: a) măsurători de frecvenţă, b) măsurători de intensitate a liniilor spectrale. Sînt descrise astfel aplicaţiile acestei metode la stabilirea structurii combinaţiilor complexe în soluţie apoasă, studiul sărurilor topite şi al pulberilor cristaline.

Tobias, R. S., J., Chem. Educ., **44**, nr. 1, ian. 1967, p. 2–8; nr. 2, febr. 1967, p. 70–79.

Reacţia acidului boric cu fluorurile de potasiu şi de amoniu. În sistemul $NH_4F-H_3BO_3-H_2O$ nu au putut fi identificaţi boraţi conţinînd fluor. Boraţi fluoruraţi s-au identificat în sistemul $KF-H_3BO_3-H_2O$, în care, de pe urma reacţiei dintre fluorura de potasiu şi acid boric, se formează un pentaborat cu compoziţia $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ şi un hidroxifluoroborat cu compoziţia $K_2B_3O_3F_4OH$. S-a efectuat studiul roentgenografic şi spectroscopic al celor două sisteme cercetate.

Baţanova, L. P. şi Egorov, V. A., J. Neorgan. Him., **12**, nr. 2, febr. 1967, p. 319–323.

Fluorura de percloril (obţinere, proprietăţi fizice şi reacţii). Fluorura de percloril, $FClO_3$, are caracter puternic oxidant. Se obţine pe cale electrolitică din perclorat de potasiu şi acid fluorhidric anhidru, prin reacţia cloratului de potasiu cu fluor sau cu agenţi de fluorurare, ca de exemplu SbF_3, din peclorati şi acid fluorsulfonic. Fluorura de percloril este un gaz incolor cu p.f. = — 46,68°C; Se indică proprietăţile sale fizice şi principalele reacţii chimice cu substanţe anorganice (de hidroliză, de oxidare) şi organice (fluorurarea compuşilor carbonilici, a nitrililor şi nitroderivaţilor, a eterilor enolici etc.; oxofluorurarea; perclorilarea).

Hutoreţki, V. M., Ohlobistina, L. V. şi Feinsilberg, A.A., Usp. Him., **36**, nr. 3, mart. 1967, p. 377–398.

Hidratarea fazei organice la extracţia uraniului cu reactivi organofosforici. Întrucît un factor determinant al caracterului polar al fazei organice folosită la extracţia unor metale este hidratarea, s-a determinat aceasta pentru o serie de dizolvanţi utilizaţi la separarea uraniului şi anume: tri-*n*-butilfosfatul (TBP), trihexilfosfinoxidul (THPO), acidul di-*n*-butilfosforic (HDBP) şi un amestec THPO—HDBP. Măsurătorile s-au efectuat într-o soluţie de tetraclorură de carbon $\leqslant 0{,}1$ m, faza apoasă fiind apa, HNO_3m şi H_2SO_4 0,5 m, constantele de echilibru au fost stabilite pentru fiecare caz în parte.

Kuča, L., Collection Czechoslov. Chem. Commun., **32**, nr. 2, febr. 1967, p. 720–728.

Înlăturarea degajării vaporilor nitroşi prin reducere catalitică. Sînt descrise încercările pentru obţinerea azotului din gazele reziduale de la fabricarea acidului azotic, prin reducerea catalitică a oxigenului şi oxizilor de azot cu hidrogen. O deosebită atenţie trebuie dată purificării hidrogenului de compuşii cu sulf şi cu fosfor, care sînt otrăvuri de catalizator. Pentru aceasta, hidrogenul brut este supus unor spălări în turnuri cu acid azotic şi hidroxid de sodiu. Eliberat practic de tot conţinutul de PH_3 şi H_2S, hidrogenul, în exces de 0,4–0,6%, faţă de cantitatea stoichiometrică, este trecut apoi împreună cu gazele reziduale peste un catalizator de paladiu. În asemenea condiţii, reducerea oxigenului şi a oxizilor de azot este completă.

Jeitner, O. şi König, K., Chem. Tech. (Berlin), **19**, nr. 3, mart. 1967, p. 166–169.

Sinteza amoniacului pe fier, cercetată prin metoda emisiei secundare ion-ion

Svaciko, V. I., Fogel, I. M. şi Kolot, V. I., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **172**, nr. 6, mart. 1967, p. 1 353–1 356.

Relaţii în chimia coordinativă a compuşilor organo-aluminici. Reacţia halogenurilor de dialchilaluminiu cu molecule donoare

Smith, C. A. şi Wallbridge, M. G. H., J. Chem. Soc., A, nr. 1, ian. 1967, p. 7–11.

Relaţiile între faze în sistemul $Al_2O_3-Fe_2O_3-H_2O$

Wefers, K., Erzmetall, **20**, nr. 2, febr. 1967, p. 71–75.

O nouă metodă de preparare a sărurilor fluordisulfatului

Des Marteav, D. D. şi Cady, G. H. Inorg. Chem., **6**, nr. 2, febr. 1967, p. 416–417.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Bazele teoretice ale procesului de prăjire clorurantă la temperaturi ridicate a cenuşilor de pirită. Se expun datele termodinamice cu privire la reacţiile care au loc în timpul prăjirii clorurante la temperaturi ridicate (1 100–1 150°C) a cenuşilor de pirită, folosind drept agent de clorurare clorura de calciu precum şi calculele termodinamice ale reacţiilor de hidroliză şi oxidare ale compuşilor cloruraţi ai metalelor din cenuşă. Pe baza experimentărilor făcute se propune următoarea schemă a procesului de clorurare volatilizantă: sulfurile metalice încep să se oxideze, formînd bioxid şi trioxid de sulf, care, împreună cu oxigenul, descompun agentul de clorurare. Simultan are loc clorurarea sulfurilor metalice cu clorura de calciu, precum şi clorurarea oxizilor şi sulfurilor cu clor elementar.

Orlovţev, I. V., Teliţkaia, M. V. şi Krestovnikov, A. N. Ţvetn. Metalli, **40**, nr. 2, febr. 1967, p. 32–36.

Prăjirea concentratelor zincoase în strat fluidizat la concentraţii ridicate de SO_2 în faza gazoasă. S-a cercetat prăjirea în strat fluidizat a unui concentrat zincos de compoziţia: 58,21% Zn, 3,46% Fe, 0,81% Cu, 2,18 % Pb, 0,3% Cd, 0,03 As, 1,4% SiO_2, 33,08% $S_{tot.}$ Prin îmbogăţirea aerului cu oxigen şi recircularea gazelor de ardere s-au obţinut gaze cu un conţinut pînă la 80% SO_2, care pot asigura o producţie mai economică de acid sulfuric, sulf elementar sau trioxid de sulf lichid. Cu toate avantajele pe care le asigură conţinutul ridicat în SO_2 al gazelor, aplicarea procedeului prezintă însă dificultăţi, deoarece cenuşile rezultate nu se pretează la prelucrare prin schema hidrometalurgică obişnuită.

Snurnikov, A. P., Larin, V. F., Margulis, E. V. şi Krasavina, S. M., Ţvetn. Metalli, **40**, nr. 2, febr. 1967, p. 21–24.

Studiul proceselor de extragere a seleniului şi telurului din nămolurile din industria acidului sulfuric şi a celulozei prin procedeul cu sulfură. În procesul de leşiere a materialelor care conţin sulf, seleniu şi telur în stare elementară cu soluţii de sulfură de sodiu, cînd se lucrează cu cantităţi insuficiente de sulfură de sodiu, în prima etapă trec în soluţie telurul şi sulful, iar atunci cînd se foloseşte exces de reactiv — seleniul. Prin oxidarea cu aer a soluţiilor de sulfuri ce conţin seleniu şi telur, seleniul se separă în formă elementară, în modificarea cristalină cenuşie, în timp ce telurul rămîne în soluţie. Sulfurile inferioare se oxidează înaintea biseleniurii de sulf şi de aceea prezenţa lor în soluţie măreşte timpul necesar oxidării cu aer. În decursul oxidării, tritioteluritul de sodiu se oxidează pînă la telurit de sodiu. Separarea telurului se poate realiza fie prin cementare cu aluminiu, fie prin introducerea succesivă în soluţie de sulfură şi sulfat de sodiu, fie cu hidrosulfit de sodiu.

Greiver, T. N., Kosovor, V. M. şi Zaiţeva, I. G., Izv. Visşih Ucebnih Zavedenii, Ţvetn. Met., **10**, nr. 1, 1967, p. 87–91.

Valorificarea germaniului ca tetraiodură de germaniu din deşeuri şi materiale ce conţin germaniu. A fost pusă la punct o metodă productivă de extragere a germaniului din diferite deşeuri şi materiale ce conţin germaniu. Procedeul se bazează pe trecerea germaniului în tetraclorură de germaniu, urmată de distilarea tetraclorurii de germaniu şi de captarea acesteia în acid iodhidric concentrat, unde are loc precipitarea cantitativă a tetraiodurii de germaniu cristaline. După filtrarea cristalelor şi cristalizare din cloroform sau tetraclorură de carbon, se obţine GeJ_4 cristalin, pur, care poate servi pentru obţinerea germaniului metalic de puritate ridicată sau monocristalin.

Zablotna, R., Akerman, K. şi Szuchnik, A., Przem. Chem., **46**, nr. 2, febr. 1967, p. 82–83.

Direcţii noi în fabricarea aluminiului

Chadwick, R., Chem. Proc. Eng., **48**, nr. 2, febr. 1967, p. 55–60.

SUBSTANŢE PURE SEMICONDUCTOARE

Repartiţia impurităţilor în topitură şi influenţa agitării asupra creşterii monocristalelor de germaniu. S-a cercetat influenţa caracterului repartiţiei impurităţilor de aliere în interiorul monocristalelor de germaniu crescute prin procedeul Ceohralski în funcţie de modul de agitare a topiturii. S-a stabilit că o agitare mai intensă (viteza de rotaţie a creuzetului pînă la 30 rot/min şi viteza de rotaţie a barei pînă la 60 rot/min) asigură o distribuţie omogenă a materialului de aliere în monocristal. Pentru obţinerea unor monocristale de germaniu cu o repartiţie omogenă a impurităţilor de aliere se recomandă folosirea unor dispozitive de agitare speciale şi introducerea materialului de aliere numai în zonele periferice ale creuzetului.

Liubalin, M. D., Marin, K. G. Panasenko, E. I. şi Litrinova, I. I., Izv. Visşih Ucebnih Zavedenii, Ţvetn. Met., **10**, nr. 1, 1967, p. 84–86.

Obţinerea clorului de înaltă puritate. Clorul de înaltă puritate s-a obţinut într-o instalaţie de laborator prin condensare fracţionată în trei trepte: în prima treaptă la temperatura de −106°C, corespunzătoare unei presiuni parţiale a clorului de 3–5 torr; în a doua treaptă, la −136°C, la o presiune parţială de 0,1–0,2 torr; în a treia treaptă, la −196°C (azot lichid) la −196°C. Se dă schema instalaţiei de condensare fracţionată, în care s-a obţinut clor conţinînd drept unica impuritate urme de cloroform, în concentraţie de circa 1,5 p.p.m.

Reissig, E., Z. Anorg. Allg. Chem., **349**, nr. 5–6, febr. 1967, p. 269–272.

Obţinerea oxidului de aluminiu de înaltă puritate şi de granulaţie fină din trietilaluminiu. Oxidul de aluminiu de înaltă puritate şi de granulaţie fină s-a obţinut prin combustia trietilaluminiului în flacără de hidrogen — oxigen. Printr-o calcinare suplimentară la circa 1 200°C, oxidul de aluminiu obţinut prin procedeul descris se transformă în α-Al_2O_3, cu particule sferice, cu dimensiuni cuprinse între 0,02 şi 0,2 mμ. Se dă schema instalaţiei folosite în tehnologia elaborată.

Thiele, K. H., Schwartz, W. şi Dittmann, L., Z. Anorg. Allg. Chem., **349**, nr. 5–6, febr. 1967, p. 324–327.

Obţinerea fosfurii de galiu prin topire zonară sub presiune. Semiconductoarele pe bază de fosfură de galiu prezintă interes pentru construcţia unor aparate ce pot funcţiona la temperaturi pînă la 500°C. Procedeul cel mai indicat pentru obţinerea fosfurii de galiu constă în sinteza directă a compusului, din galiu şi fosfor, urmată de purificare prin zonare. Pentru a se obţine un produs de calitate corespunzătoare pentru semiconductoare, se impune un control foarte riguros al temperaturii în timpul zonării şi al vitezei de parcurgere a zonei de topire. Experimental s-a stabilit diagrama optimă de zonare.

Ilin, I. L. şi Iasikov, D. A., Neorgan. Materiali, **3**, nr. 2, febr. 1967, p. 296–299.

Sticlele luminiscente folosite drept material pentru generatoarele cuantice optice

Karapetian, G. O. şi Reişahrit, A. L., Neorgan. Materiali, **3**, nr. 2, febr. 1967, p. 217–259.

ELECTROCHIMIE

Formarea de spumă în cazul obţinerii prin electroliză a sodiului şi clorului din electrolit NaCl–$CaCl_2$. Prezenţa clorurii feroase într-un electrolit de compoziţie 42% greutate NaCl şi 58% greutate $CaCl_2$ poate cauza formarea unei spume în spaţiul anodic al celulei electrolitice. Concentraţia-limită admisă de clorură feroasă este de 0,04% greutate. Prezenţa în electrolit a unor impurităţi, cum sînt carbonul, siliciul, oxidul de calciu etc., deşi nu cauzează formarea de

spumă, contribuie la stabilizarea și intensificarea spumei care se produce în procesul de electroliză. Pentru evitarea formării spumei în spațiul anodic este necesar să se excludă pătrunderea fierului în electrolit.

Adaev, E. I., Novoselov, V. A. și Grebenik, V. Z., J. Prikl. Him., **40**, nr. 2, febr. 1967, p. 454–456.

Influența conținutului de oxigen din anozii de cupru și din electrolit asupra rafinării electrolitice a cuprului. În decursul rafinării electrolitice a cuprului se constată o îmbogățire în ioni Cu^{2+} a electrolitului, însoțită de o scădere a concentrației acidului sulfuric liber. S-au efectuat cercetări asupra rafinării folosind anozi cu un conținut scăzut de oxigen, anozi tehnici obișnuiți și anozi sintetici cu conținuturi variabile de oxigen; s-a stabilit că fenomenul descris se datorește oxigenului prezent în anozii de cupru brut și în electrolit. Pe baza rezultatelor obținute, s-au tras concluzii practice asupra condițiilor de efectuare a electrolizei.

Lange, A. și Schab, D., Erzmetall, **20**, nr. 2, febr. 1967, p. 57–64.

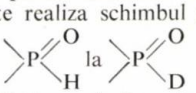
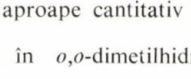
RADIOCHIMIE

Pozitroniul, formarea acestuia, compușii și importanța pentru chimia radiațiilor. Prin denumirea de «pozitroniu» (notat Ps) se înțelege configurația relativ stabilă care ia naștere între un pozitron și un neutron. După comportarea pozitroniului într-un mediu material se pot aprecia reactivitatea electronului și comportarea radicalului hidrogen în mediul dat. Se descriu posibilitățile de utilizare a pozitroniului în radiochimie și tehnica lucrărilor cu pozitroniu.

Spurny, Z. Chem. Listy, **61**, nr. 2, febr. 1967, p. 141–148.

Îndepărtarea contaminanților de cesiu radioactiv din soluții apoase simple. Ionii de cesiu sînt îndepărtați din soluții apoase prin formarea unui precipitat de ferocianură de cupru care oclude ionii de cesiu și care este îndepărtat printr-un colector anionic (acid α-sulfopalmitic sau dodecilsulfat). Se obțin recuperări de 98–99% lucrînd în șarje și 97,5–98,5% în sistem continuu. Procesul depinde de *p*H 3,4)–3,6), de debitul de azot, de concentrația și de debitul agenților de precipitare [$Fe(CN)_6^{4-}$ circa 1 g/l, debit 10 cm^3/h; 7,5 p.p.m. Cu^{2+} în sol. Cs^+], de concentrația și de debitul de colector (6 g/l în alcool absolut, debit 10 cm^3/h), valorile indicate în paranteză corespunzînd unei concentrații inițiale de Cs^+ de 1 p.p.m., cu activitate inițială de $2 \cdot 10^{-2\mu}$ c/cm^3.

Davis, B. M. și Sebba, F., J. Appl. Chem., **17**, nr. 2, febr. 1967, p. 40–42.

Utilizarea cromatografiei de gaz-lichid preparativ pentru marcarea cu deuteriu a compușilor organici. Se poate realiza schimbul aproape cantitativ (peste 90%) al grupei  la  în *o,o*-dimetilhidrogenfosfat și *o,o*-dietilhidrogenfosfat, al grupei —NH la —ND în piroli și —OH la —OD în alcooli alifatici printr-o singură trecere pe o coloană de cromatografie de gaze preparativă netratată cu oxid de deuteriu (chromosorb W cu 25% carbowax 4 000 sau 25 M). Pentru cetone (acetofenonă-d_3, 4-decanonă-d_4, 2-hexanonă-d_5) schimbul este de 60–90%; pentru aldehida valerianică schimbul este nul.

Kallos, G. J., și Westover, L. B., Tetrahedron Letters, nr. 13, mart. 1967, p. 1 223–1 226.

Cataliza cu ajutorul radiațiilor

Seliga, M., Chem. Prùmysl., **17/42**, nr. 2, febr. 1967, p. 90–91.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Valorificarea fluorului în industria de îngrășăminte. I. Îndepărtarea fluorului din acidul fosforic obținut prin atacul apatitelor cu acid azotic. S-a cercetat la scară industrială folosirea carbonatului de sodiu pentru defluorurarea acidului fosforic, rezultat din tratarea apatitelor cu acid azotic, obținîndu-se rezultate foarte promițătoare, atît din punct de vedere tehnologic cît și economic. Pentru a se atinge un randament de defluorurare de 70–80%, a fost necesar un consum de circa 85 kg Na_2CO_3 la tona de precipitat.

Turlej, J., Przem. Chem., **46**, nr. 2, febr. 1967, p. 79–81.

Posibilitatea măririi randamentului de fluor în producția superfosfatului. II. Influența adaosului de carbonat de calciu. S-a cercetat posibilitatea măririi randamentului de extragere a fluorului în procesul de obținere a superfosfaților din apatite de Kola, prin adăugarea diferitelor sorturi de carbonat de calciu (pur, calcar de calitate superioară, nămoluri din industria zahărului și nămoluri de la purificarea apei). În toate cazurile, adaosurile de $CaCO_3$ au influențat favorabil randamentul de extragere a fluorului, conversia P_2O_5 și calitatea superfosfatului, cantitatea optimă de adaos fiind de 2% $CaCO_3$.

Holländer, E. și Kerényi, P., Chem. Prùmysl, **17/42**, nr. 2, febr. 1967, p. 60–62.

Sistemul amoniac — carbamidă — azotat de amoniu. Sistemul amoniac — carbamidă — azotat de amoniu (care este o componentă a sistemului mai complex apă—amoniac—uree—azotat de amoniu) prezintă o deosebită importanță în producția îngrășămintelor cu azot. Studiul efectuat asupra sistemului a arătat existența unor compuși amoniacali ai ureei, necunoscuți pînă în prezent, cu 2 și 3 molecule de amoniac, precum și a unor compuși amoniacali ai azotatului de amoniu cu 3, 4 și 6 molecule de amoniac. S-a trasat diagrama de solubilitate în sistemul ternar amoniac — uree — azotat de amoniu și s-a stabilit existența în sistem a cinci compuși ternari, ale căror formule au fost determinate. Diagramele experimentale trasate prezintă interes practic pentru industria îngrășămintelor cu azot.

Bergman., A. G. și Moroz, K. K., J. Neorgan. Him., **12**, nr. 2, febr. 1967, p. 551–555.

Compoziția granulelor de îngrășăminte și reziduurile regăsite în sol. S-a studiat migrarea substanțelor nutritive din îngrășămintele granulate, determinîndu-se cantitativ N, P_2O_5 și K_2O trecut în sol în timpul unui ciclu de fertilizare. Pentru ca măsurătorile să fie exacte este necesară nu numai analiza chimică a granulelor înainte și după, ci și determinarea greutății specifice, care permite calcularea substanțelor active difuzate în sol.
Se descrie o metodă interesantă de determinare a greutății specifice a «granulelor reziduale».

Pocharkoff, L. E., Kuczynski, S. și Macchia, S., J. Agr. Food. Chem., **15**, nr. 1, ian.–febr. 1967, p. 123–126.

Aprecierea diferitelor forme de îngrășăminte potasice din punct de vedere agrochimic. Principala formă de îngrășăminte potasice utilizate în prezent și probabil și în anii următori se prevede a fi clorura de potasiu (57–60%, K_2O) în stare neaglutinantă. Sulfatul de potasiu concentrat, precum și îngrășăminte complexe de potasiu vor fi utilizate, pe măsura creșterii producției lor, în culturile viței de vie, citrice, hrișcă, tutun, cartofi și altele. Experiențele efectuate cu aplicarea clorurii de potasiu (60% K_2O) au arătat că efectul negativ al clorului asupra conținutului de amidon și asupra calității tuberculilor de cartofi este foarte redus. Se preconizează utilizarea unor deșeuri din industria chimică, cum sînt cele de carbonat de potasiu și praful de ciment ca îngrășăminte potasice fără clor.

Prokoșev, V. N., Him. Selsk. Hoz., **5**, nr. 2, febr. 1967, p. 2–8.

Eficiența îngrășămintelor cu fier. În urma unor încercări s-a constatat că o serie de preparate cu fier sub formă de complex cu acidul dietilentriaminopentaacetic (FeDTPA), acidul trietilentetraaminohexaacetic (FeTTHA), acidul hidroxietiletilendiaminotriacetic (FeHEEDTA), acidul etilendiaminohidroxifenilacetic (FeEDHFA) și cu sulfonați de lignină (Fe-Tracin și Muti-Tracin) aplicate pe diferite soluri carbonatice (7,2 pînă la 19,7 % $CaCO_3$) pentru combaterea clorozei la lupinul galben au dat următoarele rezultate: la cantități egale de 7,5 mg Fe la 1 kg sol, cel mai eficient preparat pentru combaterea clorozei în cazul menționat a fost FeDTPA. Produsul FeEDHFA a avut un efect bun doar în doze de 2,5 mg Fe/l kg sol. Pe solurile carbonatice, preparatele Fe-Tracin și Multi-Tracin nu au fost eficiente în combaterea clorozei.

Ciurbanov, V. M. și Sezemova, Z. I. S., Him. Selsk. Hoz., **5**, nr. 2, febr. 1967, p. 9–12.

Agenți de condiționare lichizi. Pe linia îmbunătățirii proprietăților fizice ale îngrășămintelor, s-a pus la punct o serie de agenți antiaglomeranți lichizi (solubili în apă). Aceștia au fost folosiți cu succes în următoarele domenii: la fabricarea îngrășămintelor lichide pentru a le reduce punctul de îngheț; la tratarea granulelor de superfosfat triplu; la mărirea capacității de curgere a materiilor prime ce intră în granulatorul — amonizator; la condiționarea fosfatului diamoniacal, în cantitate de 0,34 kg/t produs introdus direct în H_3PO_4 care se dozează la neutralizare.

Mischel, B. P., Agr. Chem., **22**, nr. 1, ian. 1967, p. 25.

Stadiul dezvoltării îngrășămintelor lichide

Slack, V. A. și Achorn, P. F., Agr. Chem., **21**, nr. 12, dec. 1966, p. 20—21, 84.

CHIMIE ORGANICĂ

Reducerea compușilor aromatici cu metale alcaline în amoniac curat. Sodiul sau potasiul în amoniac curat lichid la 60—130°C reduce benzenul exclusiv la ciclohexenă, fără a necesita acizii (apă, alcooli) pentru reducerea Birch la ciclohexadienă. În aceleași condiții, litiul reduce benzenul la ciclohexadienă. Cu randament înalt se obțin amidurile metalice. O parte din metal reacționează direct cu amoniacul, pentru a da hidrogen și amidură. Ordinea reducerii este benzen > toluen > etilbenzen > *terț*-butilbenzen și *p*-xilen > *m*-xilen > *o*-xilen. Bifenilul dă prin reducere fenilciclohexan, iar *p*-terfenilul, un amestec de 1,4-diciclohexilbenzen și 1-fenil-4-ciclohexilciclohexan.

Slaugh, L. H. și Raley, J. H., J. Org. Chem., **32**, nr. 2, febr. 1967, p. 369—371.

Conversia directă a compușilor nitroaromatici la izocianați cu oxid de carbon. La 190°C și presiuni de 500 at, soluția de nitrobenzen în benzen reacționează cu oxidul de carbon în prezența rodiului pe cărbune și a clorurii ferice anhidre, pentru a da cu 100% conversie și 35% randament (din cauza manipulărilor) fenilizocianat. În mod asemănător, la 200—1 350 at se obțin izocianați de la nitrobenzen substituit cu *o*-CH_3, *p*-CH_3, *m*-Cl, *m*-CF_3 și *m*-CN, lucrîndu-se la 150—225°C, în autoclave de oțel inoxidabil. Catalizatorul constă dintr-un metal nobil (Rd, Rh pe suport sau fără, ca metal, sare, oxid, complex) și un acid Lewis (FeO_3, $FeCl_2$, $FeBr_3$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $SnCl_4$, $CuCl_2$, HCl anh).

Hardy, W. B. și Bennett, R. P., Tetrahedron Letters, nr. 11, mart. 1967, p. 961—962.

Sinteza și proprietățile fizice ale unor 2,2′-bipiridili 4-substituiți și a 1-oxizilor lor. Plecînd de la 4-nitro-2,2′-bipiridil-1-oxid se prepară compușii 4-substituiți cu Me_2N, NH_2, *OEt*, *OMe*, OCH_2Ph, $HNCOMe_2$, H, Cl, Br, $CONH_2$ și 1-oxizii respectivi, pentru care se indică constantele de bazicitate, spectrele de infraroșu, spectrele electronice.

Jones, R. A., Raney, B. D., Sasse, W.H.F. și Wade, K. O., J. Chem. Soc., B, nr. 2, febr. 1967, p. 106—111.

Progrese în chimia 2-pironelor. 2-Pironele sînt componente ale unor importante substanțe naturale, antibiotice și fungicide. Se descriu principalele metode de sinteză, de la compușii cu catenă liniară și de la compuși conținînd ciclul lactonic de șase atomi. Din prima clasă fac parte condensarea β-cetoacizilor, β-aldehidoacizilor cu catalizatori acizi sau bazici, ciclizarea intramoleculară a α, δ- și β, δ-dicetoacizilor, ciclizarea δ-cetoacizilor α, β-nesaturați, condensarea esterilor malonici substituiți cu cetone, condensarea acizilor α, β-acetilenici cu compuși cu metilen activ, sintezele pornind de la cetene, β-clor-vinilcetone, β, β-dicloraldehide δ, β-nesaturate etc. Se descriu, de asemenea, reacțiile 2-pironelor cu reactanți nucleofili, substituția electrofilă, adiția la dubla legătură și fotoizomerizarea.

Șușerina, N. P., Dimitrieva, N. D., Lukianeț, E. A. și Levina, R. I., Usp. Him., **36**, nr. 3, mart. 1967, p. 437—474.

Alchilarea fluorbenzenului cu propenă pe catalizatori Friedel-Crafts-Gustafson. Produsul final al alchilării fluorbenzenului cu propenă, la 0—60°C, în prezența clorurii de aluminiu și a soluțiilor sale în nitrometan, este fluortriizopropilbenzenul. La grade mai reduse de alchilare, se formează *p*-fluorizopropilbenzen în raport de 2—3:1 față de izomerul orto. Se dau constantele de viteză ale reacțiilor de alchilare și energia de activare (2,8 kcal/mol). Condițiile optime sînt: 40°C, timp de reacție 15—20 min, raport molar 1:1, în prezența $AlCl_3$, și 60°C, timp 10—15 min, la același raport molar, în prezența AlO_3. CH_3NO_2.

Kolpakci, A. A., Babin, E. P. și Artamonov, A. A., J. Fiz. Him., **41**, nr. 3, mart. 1967, p. 606.

Reacția acetilenei cu disulfurile organice. Produsele principale ale reacției necatalitice ale acetilenei cu disulfurile organice la 160—180°C și 18—20 at sînt 1,2-bis (alchiltio) etenele și vinilalchilsulfurile, al căror randament atinge 70—80%. În condițiile inițierii radicalice reacția este împiedicată. Pentru a explica formarea acestor produse se propune un mecanism prin intermediul unor compuși ciclici. Se dau proprietățile fizice ale compușilor obținuți în cazul reacției dintre acetilenă cu dietil-, di-*n*-propil-, di-*n*-butildisulfurile.

Șostakovski, M. F., Trofimov, B. A., Atavin, A. S., Amosova, S. V. și Kositina, E. I., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser Him., nr. 2, febr. 1967, p. 454.

Problema ionilor neclasici. Se definesc ionii neclasici ca ioni de carboniu în care poziția unuia sau mai multor atomi în structura acestuia este diferită de cea bazată pe principiile structurilor clasice. Se propune o clasificare a acestor ioni în două subclase: prima a ionilor de tipul β-feniletil, care posedă suficiente perechi de electroni pentru toate legăturile, și a doua — a ionilor de tipul biciclobutoniului sau a cationului norbornil, care nu posedă suficienți electroni, pentru a se asigura perechi pentru toate legăturile din structura propusă. În continuare se analizează ipotezele făcute de diverși cercetători în legătură cu structura acestor ioni.

Brown, H. Chem. Eng. News., **45**, nr. 7, febr. 1967, p. 86—97.

INDUSTRIE ORGANICĂ

O noutate în hidrodezalchilare — procedeul M.H.C. Procedeul M.H.C. este un procedeu de hidrodezalchilare termică, proiectat inițial pentru fabricarea benzenului din materii prime conținînd hidrocarburi aromatice alchilate.

Avantajele principale ale procedeului sînt: a) tratarea directă a materiilor prime conținînd pînă la 30% greutate hidrocarburi nearomatice, eliminîndu-se astfel treptele de extracție și distilare a celor aromatice; b) procedeul poate lucra cu hidrogen de puritate joasă; c) se poate lucra perioade lungi de timp fără decocsare; d) puritatea benzenului obținut este foarte ridicată (peste 99,95% molar). Selectivitatea procesului este cuprinsă între 97 și 99% din cea teoretică.

Prima instalație industrială va intra în funcțiune în 1968 în Japonia.

Masamune, Sh., Fukuda, J. și Katada, Sh., Petrol. Refiner, **46**, nr. 2, febr. 1967, p. 155—158.

Asupra preparării clorurii de etil-magneziu în dizolvant hidrocarbonat. Cercetîndu-se posibilitatea de a prepara clorura de etil-magneziu, un agent de alchilare cu interes industrial, după altă metodă decît cea clasică, cu eter etilic, s-a găsit că reacția dintre clorura de etil și magneziul metalic, condusă în dizolvant hidrocarbonat, în prezență de cantități catalitice de eter, duce la rezultate satisfăcătoare. Astfel, dacă se lucrează la un raport molar 0,1 mol eter etilic/mol Mg, la circa 90°C, folosind ca dizolvant dietilbenzen, se realizează un randament de 70%. S-a urmărit, de asemenea, influența timpului de reacție și a presiunii.

Smai, F. și Salvemini, A., Chim. Ind. (Milano), nr. 2, febr. 1967, p. 142—196.

Deshidratarea alcoolilor pe Al_2O_3. Cinetica și mecanismul formării eterului etilic din etanol

Knözinger, H. și Ress, E., Z. Phys. Chem., **54**, nr. 3/4, apr. 1967, p. 136.

O nouă sinteză a 3-alcoxipiridinelor

Chumakov, Y. I. și Sherstyuk, V. P., Tetrahedron Letters, nr. 9, mart. 1967, p. 771—778.

Izomerizarea termică a 1-metildiciclopentadienei

Mironov, V. A., Fadeeva, T. M., Stepanianț, V. A. și Ahrem A. A., Izv. Akad. Nauk SSSR, nr. 2, febr. 1967, p. 434—436.

PETROCHIMIE

Hidratarea acetilenei obţinute prin piroliza oxidantă a metanului. Calculele termodinamice au arătat că reacţia de hidratare a acetilenei se poate efectua practic pînă în faza finală într-un interval larg de temperatură. La concentraţii de 7—9% acetilenă în amestecuri de gaze şi la temperaturi de 370—400°C, hidratarea acetilenei pe catalizator de fosfat de cadmiu şi calciu într-o singură trecere se realizează în proporţie de maximum 72—75%, chiar la viteze volumice foarte reduse (de ordinul a 35 h^{-1}) pentru acetilenă. La concentraţii ale acetilenei de 2%, reacţionează 20—30% din aceasta. S-a constatat că acetilena obţinută din gazele de piroliză şi concentrată poate fi utilizată pentru sinteza acetaldehidei prin metoda hidratării în fază de vapori pe catalizator de fosfat de cadmiu şi calciu. Randamentele de acetaldehidă sînt la fel ca şi cele cu acetilenă obţinută din carbid, în condiţii egale de hidratare.

Gorin, Iu, A., Gorin, I. K. şi Rozenberg, N. A., J. Prikl. Him., **40**, nr. 2, febr. 1967, p. 399—403.

Metodă de calcul pentru produsele rezultate din conversia metanului la temperatură şi la presiune ridicate

Smejenskii, A. I. şi Prajennik, Iu. G., Him. Tehnol. Topliv i Masel, **12**, nr. 2, febr. 1967, p. 12—14.

LACURI ŞI VOPSELE

Metodă de măsurare pentru determinarea proprietăţilor viscoelastice ale peliculelor de lacuri pe substraturi solide. Procedeul de oscilaţie dinamică s-a dovedit deosebit de adecvat pentru cunoaşterea proprietăţilor peliculelor de lacuri. Dacă o bandă de tablă lăcuită este supusă unei vibraţii prin îndoire, atunci, datorită frecărilor interne, vibraţia este amortizată şi prezintă o curbă largă de rezonanţă. De aceea este posibil, ca prin măsurarea gradului de amortizare, să se determine viscozitatea lacului; valorile duratei de oscilaţie sau frecvenţei pot da indicaţii asupra elasticităţii lacului.
După ce se tratează, din punct de vedere teoretic, metoda de măsurare pentru determinarea proprietăţilor viscoelastice ale peliculelor de lacuri pe substraturi solide, se prezintă cîteva rezultate ale încercărilor experimentale şi se indică posibilităţile de aplicare a acestei metode.

Imai, T., Farbe Lack, **73**, nr. 4, apr. 1967, p. 291—295.

Influenţa comonomerilor din vopsele din latexuri de copolimeri de acetat de vinil asupra proprietăţilor filmului colorat

Vegter, G. C. şi Oosterhof, H. A., Fette Seifen Anstrichmittel, **69**, nr. 2, febr. 1967, p. 79—83.

MEDICAMENTE

Autooxidarea 5-mercaptouracilului şi 5-mercaptodezoxiuridinei. Un antimetabolit al timinei, 5-mercaptouracilul şi N_1-dezoxiribozida acestuia, suferă o autooxidare foarte rapidă în soluţii apoase, transformîndu-se în disulfurile corespunzătoare. Se prezintă un studiu cinetic al reacţiilor de autooxidare a acestor compuşi şi efectul diferitelor variabile asupra vitezei de autooxidare. Această reacţie este dependentă de prezenţa urmelor de Fe^{3-} în soluţia-tampon. Adăugarea de EDTA inhibă oxidarea şi schimbă ordinul de reacţie. Reacţia de autooxidare depinde de formarea unui chelat între De^{3+} şi ionii de tiolat, în raport de 1 : 3, urmată de o descompunere homolitică, care duce la formarea unui complex de Fe^{II} şi radicali tiil.

Thomas, I. K. şi Thomas, J. B., J. Am. Chem. Soc., **89**, nr. 5, mart. 1967, p. 1 171—1 175.

Studii structurale asupra componentelor minore ale antibioticelor chinoxalinice

Otsuka, H. şi Shoji, J., Tetrahedron, **23**, nr. 3, mart., 1967, p. 1 535—1 542.

Analogi înalt-fluoruraţi ai compuşilor activi din punct de vedere farmacologic

Chapman, N. B., Clarke, K., Pinder, R. M. şi Sawhney, S. N., J. Chem. Soc., **C**, nr. 4, febr. 1967, p. 293—296.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Hidroliza catalitică a unor pesticide organofosforice cu cupru(II). Cuprul (II) catalizează hidroliza unor pesticide organofosforice considerate stabile, la *p*H cuprins între 5 şi 6. Proprietăţile catalitice ale Cu(II) au fost studiate comparativ cu ale altor ioni metalici, ca: Zn, Co, Ni, Ca, Mg, Al. Rezultatele obţinute cu diazinon şi durshan, în urma descompunerii hidrolitice, arată legarea coordinată a moleculelor de cupru de catene ce conţin fosfor.
Prezenţa azotului în structura inelului benzenic pare a fi un factor important în hidroliza catalitică a acestor produse, datorită faptului că cuprul(II) se coordinează la azot.

Mortland, M. M. şi Raman, V. K., J. Agr. Food. Chem., **15**, nr. 1, ian.-febr. 1967, p. 163—167.

Interacţiunea între sol şi ierbicide. II. Influenţa unor electroliţi asupra adsorbţiei şi desorbţiei triazinelor simetrice de către minerale argiloase. Au fost studiate adsorbţia şi desorbţia prometrinei, simazinei şi atrazinei pe caolinit, ilit şi montmorillonit, în prezenţa unor electroliţi care să reprezinte cele mai importante componente din îngrăşămintele chimice. S-a observat că în mediu salin şi la o concentraţie de 0,01—0,5 n, adsorbţia triazinelor pe mineralele în forma H descreşte, şi apoi creşte cînd concentraţia sării creşte pînă la 3 n. Pentru mineralele în forma Ca, adsorbţia, favorizată de prezenţa de fosfaţi primari, creşte pe măsură ce concentraţia în săruri se măreşte.
Desorbţia triazinelor adsorbite se efectuează mai bine în prezenţă de electroliţi în domeniul de concentraţie în care adsorbţia este inferioară aceleia în absenţă de săruri.

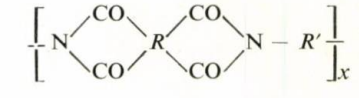
Malquori, A., Fusi, P. şi Stacciole, G., Chim. Ind. (Milano), **49**, nr. 3, mart. 1967, p. 279—284.

Influenţa clorurii de 2-cloretiltrimetilamoniu (CCC) asupra conţinutului de proteină, randamentului în proteină şi a unor indici de calitate, din boabele de grîu de toamnă. S-a studiat influenţa conţinutului de proteine, randamentului în proteine şi unii indici calitativi din boabele de grîu provenite din plante tratate cu doze diferite de clorură de 2-cloretiltrimetilamoniu (CCC) aplicată separat sau în combinaţie cu azot.
Conţinutul în proteine scade atunci cînd grîul este tratat cu CCC faţă de cel tratat numai cu azot, diferenţa fiind foarte mică atunci cînd acestea două se dau împreună. Din aceste motive, precum şi datorită creşterii considerabile în cantitatea de boabe de grîu cauzată de tratamentul cu CCC, se preferă combinarea acestuia cu azotul.
Se descrie metoda de cercetare aplicată.

Chrominski, A., J. Agr. Food. Chem., **15**, nr. 1, ian.-febr. 1967, p. 109—112.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Legătura între proprietăţile fizice ale poliarimidelor şi structura lor chimică. Se analizează în detaliu relaţiile dintre proprietăţile fizico-mecanice (modul de elasticitate, rezistenţă, alungire etc.) şi structura unor polimeri de tipul:



în care *R* derivă de la benzen, bifenil, difenileter, benzofenonă, iar *R'* de la benzen, bifenil, difenileter, difenilmercaptan, difenilsulfonă şi *p*-fenoxidifenileter.

Rudakov, A. P., Adrova, N. A., Bessonov, M. I. şi Koton, M. M., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **172**, nr. 4, mart. 1967, p. 899—902.

Polimerizarea alcalină a 6-caprolactamei. Influenţa structurii radicalului acil asupra polimerizării activate cu acilcaprolactamă sau diacilamină. S-a studiat viteza de polimerizare alcalină a 6-caprolactamei activate cu diverse produse, ca, de exemplu, N-acilcaprolactama, diacilamina sau tetraacetildiamina, la 100°C.

Folosind acilcaprolactama derivată din acizi carboxilici aromatici, viteza de polimerizare inițială este mai mare decît în cazul folosirii aceluiași produs provenit din acizi carboxilici alifatici. Aceasta poate fi explicată prin viteza inegală de adiție a anionului caprolactamic și de diferența în ușurința cu care imidele duc la reacții de condensare, fapt care duce la micșorarea concentrației în componenți catalitici.
Pentru măsurarea vitezei inițiale de polimerizare se folosește metoda analitică de sublimare.

Stehlicek, J., Lahsky, J. și Sebenda, J., Collection Czech. Chem. Commun., **32**, nr. 2, febr. 1967, p. 545–557.

Structura și proprietățile policlorurii de vinil. 1. Structura moleculară a policlorurii de vinil clorurate. O probă de policlorură de vinil comercială a fost clorurată într-o suspensie apoasă iradiată cu radiații UV. Conținutul în clor a crescut treptat de la unul la doi atomi de clor pe unitatea de monomer, indicînd o saturare aparentă. Nu a avut loc o degradare semnificativă a polimerului. Analiza RMN de înaltă rezoluție a arătat că faza inițială a reacției a constituit-o formarea grupelor $-CHCl-CHCl-$. În fazele următoare s-au format și grupe $-CH_2-CCl_2-$, dar acestea nu sînt adiacente una față de alta de-a lungul lanțurilor.

Petersen, J. și Ranby, B., Makromol. Chem., **102**, 30 mart. 1967, p. 83–93.

Degradarea termică a polimerilor vinilici. I. Degradarea termică a amestecurilor polistiren-poli-α-metilstiren. Prin amestecarea cu poli-α-metilstiren se poate induce degradarea termică a polistirenului la temperaturi (260–287°C), la care în mod normal este stabil. Poli-α-metilstirenul se degradează după o relație cinetică simplă, cu constanta de viteză a scindării inițiale $5 \cdot 10^{18} \exp(-65\,000/RT)$, indiferent de tipul de catalizator al sintezei dimerului; degradarea sa nu este afectată de prezența polistir enului.
Degradarea polistirenului variază invers cu masa moleculară a poli-α-metilstirenului, după o ecuație $k_d/k_t^{1/2} = 65 \exp.(-10\,500/RT)$, în care k_d este constanta de viteză a depropagării și k_t este constanta de viteză a terminării. Ecuația este valabilă în intervalul de mase moleculare 5 000–100 000.

Richards, D. H. și Salter, D. A., Polymer, **8**, nr. 3, mart. 1967, p. 127–138.

Degradarea termică a polimerilor vinilici. II. Sinteza și degradarea polistirenului conținînd legături termic slabe

Richards, D. H. și Salter, D. A., Polymer, **8**, nr. 3, mart. 1967, p. 139–152.

Degradarea termică a polimerilor vinilici. III. Studiul radiochimic al transferului intermolecular de lanț în degradarea termică a polistirenului

Richards, D. H. și Salter, D. A., Polymer, **8**, nr. 3, mart. 1967, p. 153–159.

MATERIALE PLASTICE ȘI FIBRE SINTETICE

Sudura foilor de policlorură de vinil plastifiată cu ajutorul curenților de înaltă frecvență. Se analizează influența pe care o au diferiți plastifianți asupra calității sudurii foilor din policlorură de vinil cu ajutorul curenților de înaltă frecvență, ajungîndu-se la concluzia că natura plastifiantului și proprietățile dielectrice ale acestuia în funcție de temperatură exercită o influență deosebită asupra sudabilității foilor de policlorură de vinil plastifiată. Pe baza datelor rezultate din experimentări se poate stabili sudabilitatea foilor de policlorură de vinil în funcție de cantitatea și natura plastifianților folosiți.

Sztodinka, J., Henzi, P. și Schnoholzer, P., Kunststoffe, **57**, nr. 3, mart. 1967, p. 153.

Procedee industriale de polimerizare a etenei la presiuni joase. Se descrie procedeul Standard Oil de polimerizare a etenei în următoarele condiții: temperatura 230°C; presiunea 68–70 at; cantitatea de catalizator 0,1 g/50 cm^3 benzen; cantitatea de promotor 0,08 g sodiu/50 cm^3 benzen. După comprimarea etenei la presiunea de lucru, aceasta este supusă purificării prin trecere prin șpan de cupru, alumină și hidroxid de sodiu solid. După purificare, etena este absorbită în benzen, iar soluția saturată cu promotorul de polimerizare este introdusă în reactorul de polimerizare, în care are loc, sub o agitare puternică, în prezența catalizatorului, polimerizarea în proporție de 50% din cantitatea de etenă introdusă. După polimerizare produsul este separat de catalizator și solvent, care se reintroduce în circuit.
Se descrie și o variantă a acestui procedeu utilizată de Du Pont.

Lyle, A. Chem. Eng., **74**, nr. 14, febr. 1967, p. 159–164.

Efectul sărurilor metalice asupra polimerizării radicalice a monomerilor vinilici

Bengough, W. I. și Fairservice, W. H. Trans. Faraday Soc. **63**, partea a 2-a, febr. 1967, p. 382–391.

Uscarea polietilentereftalatului granulat în pat fluidizat

Ghelperin, N. I., Kvaşa, V. B., Sereghin, Iu. M., Aizenstein, E. M., și Simonova, M. I., Him. Volokna, nr. 2, febr. 1967, p. 27–29.

Proprietățile fibrelor pe bază de copolimer acrilonitrilic

Kamalov, S., Golțîn, B. E., Rostovskii, E. N. și Frenkel, S. Ia., Him. Volokna, nr. 2, febr. 1967, p. 16–18.

CHIMIE ANALITICĂ

Extracția și determinarea hidrocarburilor aromatice policiclice din uleiurile vegetale. Se prezintă condițiile de extracție și de determinare a hidrocarburilor aromatice policiclice din diferite uleiuri vegetale. Acestea se diluează în anumite proporții cu un dizolvant alifatic, de exemplu izooctan, după care compușii policiclici se extrag cu dimetilsulfoxid. Hidrocarburile aromatice se separă apoi pe coloană și cromatografie în strat subțire, după care sînt determinate prin metoda spectrofluorometrică. În modul acesta au fost identificate benzoprenul, dibenzantracenul, benzantracenul și benzoperilenul.

Howard, W. J., Turicchi, W. E., White, H. R. și Fazio, T., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **49**, nr. 6, dec. 1966, p. 1 236–1 245.

Determinarea concomitentă a reziduurilor unor insecticide folosind coloana cromatografică, conversia chimică și cromatografia gaz-lichid. Determinarea simultană a mai multor pesticide din aceeași probă a fost posibilă utilizînd coloana de fracționare cu Florisil. Se descriu modul de pregătire și de lucru al coloanei, precum și conversia chimică — oxidare sau dehidroclorurare — a produselor.
Cromatografia de gaze s-a efectuat pe o coloană cu lichid staționar format din Dow 11 și QF-1. Pentru fiecare insecticid în parte s-a stabilit timpul de retenție. Metoda permite identificarea și determinarea cantitativă simultană a 19 produse.

Sanz, W. W., J. Agr. Food. Chem., **15**, nr. 1, ian.-febr. 1967, p. 192.

Determinări de puritate prin analiză termodiferențială. Pentru determinarea purității substanțelor organice, s-a elaborat o metodă folosind suprafața de sub curba obținută prin compararea temperaturii probei cu cea a unei probe de substanțe pure. Curba rezultată are aspectul unei derivate de ordinul doi, a cărei suprafață depinde de gradul de suprapunere a tranzițiilor probei și referinței, grad care depinde la rîndul său de diferențele de puritate. Metoda a fost verificată pe benzofenonă, căreia i s-au adăugat cantități cunoscute de 4-metilbenzochinonă. Suprafața de sub curbă este proporțională cu diferența de puritate în intervalul 0,3–2,0% mol, cu o abatere-standard de 0,01% mol.

Bowman, P. B. și Rogers, L. B., Talanta, **14**, nr. 3, mart. 1967, p. 377–383.

Analiza automată a solului. S-a pus la punct determinarea automată a probelor de sol cu ajutorul unui autoanalizor de tip spectrofotometru cu absorbție atomică, care permite determinarea cantitativă simultană a Ca, K, Mg și P_2O_5 în 40 de probe/h.

Joan Dater, Agr. Chem., **21**, nr. 12, dec. 1966, p. 29–30.

Analiza termodiferenţială a unor nitroamine, săruri de amine şi derivaţi de guanidină. Cu ajutorul unui analizor Du Pont 900 se obţin termogramele unor nitroamine ciclice (*N*-nitroazaciclohexan, -heptan, -biciclononan, dinitrodiazociclopentan, -hexan, -trinitrotriazaciclohexan, -heptan etc.) şi liniare (*N*-nitrodimetilamina, *N,N'*-dinitro-1,2-diaminoetanului *N*-mono- sau *N, N'*-disubstituit cu metil, carboxiletil, acetil, acetoxi etc.), ale unor nitraţi de amine ciclice şi ale unor derivaţi de guanidină (nitroguanidină, nitraţi de mono-, di- şi triaminoguanidină, săruri de aminoguanidine etc.). Pentru nitraaminele ciclice şi nitraţi de amine, exoterma este în general peste 260°C. În nitroaminele cu catenă deschisă, poziţia maximului depinde de electronegativitatea grupelor legate de azotul aminic. Exoterma de descompunere a derivaţilor de guanidină depinde de structura cationului şi a anionului şi este posibil legată de constanta de hidroliză.

Carignan, Y. P. şi Satriana, D. R., J. Org. Chem., **32**, nr. 2, febr. 1967, p. 285–289.

Selectivitatea schimbătorilor de ioni carboxilici pentru ionii lantanidelor. Pe măsura descreşterii razei ionice, selectivitatea schimbătorului de ioni Amberlite IRC 50 (acid polimetacrilic) pentru lantanide creşte. Fenomenul este invers decît cel observat la schimbătorii sulfonici, faţă de care şi diferenţele de selectivitate sînt mai mari. Schimbătorul poliacrilic (Amberlite XE 89) prezintă selectivităţi mai scăzute decît cel metacrilic.

Arnold, R. şi Son Hing, L. B., J. Chem. Soc., A, nr. 2, febr., 1967, p. 306–308.

Determinarea cantităţilor mici de grupe Si-H în compuşii silicoorganici. Metoda bromometrică de dozare a cantităţilor mici de grupe Si-H în lacuri silicoorganice şi în clorsilani se bazează pe reacţia materialelor analizate cu o soluţie de brom în acid acetic glacial şi alcool heptilic. Excesul de brom se determină iodometric, după cantitatea de brom reacţionată se stabileşte cantitatea grupelor Si-H în substanţă. Metoda permite să se determine 0,0025–0,005% Si-H. Durata analizei este de 35 min.

Terentiev, A. P., Bondarevskaia, E. A. şi Kirillova, T. V., Zavodsk. Labor, **33**, nr. 2, febr. 1967, p. 156–157.

Determinarea prin extracţie şi fluometrare a unor cantităţi de aur de ordinul submicrogramelor cu ajutorul butilrodaminei C. Metoda de determinare a aurului din materii prime minerale se bazează pe extracţia cu benzen a asociatului ionic al aurului cu butilrodamina C, urmată de fotometrarea fluorescenţei roşii-portocalii obţinute. Impurităţile însoţitoare, care deranjează determinarea, se separă prin adsorbţie pe cărbune activat. Sensibilitatea metodei este de ordinul a 0,1 μg aur.

Podberezskaia, N. K., Suşkova, V. A. şi Şilenko, E. A., Zavodsk. Labor, **33**, nr. 2, febr. 1967, p. 152–154.

Analiza prin spectrofotometria de absorbţie atomică

West, T. S., Chem. Ind., (London) nr. 11, 18 mart. 1967, p. 452–454.

Determinarea urmelor de metale în materialele nucleare

Kuvik, V., Chem. Listy., **61**, nr. 2, febr. 1967, p. 149–170.

APE REZIDUALE

Utilizarea cationiţilor slab acizi la epurarea apelor reziduale cu mineralizare ridicată pentru separarea zincului. Compuşii de zinc se pot îndepărta complet cu ajutorul cationiţilor carboxilici KB-4 şi KB-4P-2 slab acizi. În comparaţie cu metoda de epurare a apelor reziduale cu compuşi chimici, prin această metodă se realizează o economie a consumului de agenţi chimici (sodă calcinată, sodă caustică). în medie de 30%. Procesul tehnologic de epurare a apelor reziduale prin această metodă cu schimbători de ioni pentru îndepărtarea zincului este mai simplu, iar aparatura necesară ocupă mai puţin spaţiu decît metoda cu agenţi chimici, reducîndu-se complet aparatele şi instalaţiile pentru precipitare şi decantare. Metoda se aplică la epurarea apelor reziduale rezultate din producţia de fibre chimice, precum şi în aceea a cordului de viscoză şi a celofibrelor.

Marinici, V. K., Şevcenko, N. L. şi Firsova, O. V., Him. Volokna, nr. 2, febr. 1967, p. 63–65.

Îndepărtarea fenolilor din apele reziduale. Apele reziduale de la procesele de cracare catalitică conţin mai mult de 300 p.p.m. fenoli şi, deoarece volumul apei condensate reprezintă 5–15% faţă de volumul distilatului hidrocarbonat, zilnic cîteva sute de kilograme de compuşi fenolici sînt dizolvaţi în aceste ape.
S-a pus la punct un procedeu de extracţie a compuşilor fenolici, cu un randament de peste 90%, prin transferarea lor în uleiul uşor de recirculare.

Lewis, W. şi Martin, W., Petrol. Refiner, **46**, nr. 2, febr. 1967, p. 131–132.

DIVERSE

Impurificarea atmosferei: studiul unei metode pentru desulfurarea gazelor de ardere. În ultimii ani au fost propuse diferite metode pentru înlăturarea bioxidului de sulf nociv din gazele de ardere. Ţinînd seamă de procedeul Claus-Chance folosit pentru conversia catalitică a unor concentraţii mari de hidrogen sulfurat la sulf elementar, prin reacţia cu bioxid de sulf, în prezenţă de oxid de aluminiu şi la temperaturi de 200–400°C, s-a cercetat posibilitatea aplicării unei metode Claus-Chance modificate pentru tratarea produselor de ardere conţinînd concentraţii reduse de hidrogen sulfurat. Studii efectuate asupra unor amestecuri sintetice de gaze su arătat că conversia H_2S la sulf elementar este mai mare de 93%, cînd se foloseşte drept catalizator site moleculare, şi de 88%, cînd se foloseşte alumina activată, amestecul de gaze purificat conţinînd 0,5% H_2S şi 0,25% SO_2, fiind trecut peste catalizator cu o viteză volumică de 70 vol. H_2S/vol. catalizator. h, la o temperatură de 250°C.
Esenţial la acest tratament de desulfurare a produselor de gazificare este realizarea echilibrului de reacţie, deoarece fluctuaţiile în concentraţiile unor compuşi de sulf gazoşi (SO_2, COS, CS_2 şi H_2S) îngreuiază apreciabil controlul procesului catalitic.

Munro, A. J. E. şi Nasdin, E. G., Brit. Chem. Eng., **12**, nr. 3, mart. 1967, p. 369–373.

Ameliorări în folosirea energiei electrice în procesul de sinteză a amoniacului

Majerski, B., Przem. Chem , **46**, nr. 2, febr. 1967, p. 62–65.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY 1883

INFORMAȚII ECONOMICE

În R. F. a Germaniei s-a construit de către firma Lurgi, la Rhein-Brohl, o instalație industrială de decapare a tablei de fier cu acid clorhidric, cu regenerarea acidului și obținerea Fe_2O_3 în strat fluidizat. Instalația, care are o capacitate de 6,2 m^3/h, costă circa 300 000 dolari. Costurile de fabricație se ridică la 1/2 pînă la 1 dolar/t oțel.

★

În S.U.A. la Pascagonla, s-a construit o fabrică pentru producerea anilinei și a derivaților după procedeul german Meissner, de nitrare a benzentoluenului. Se lucrează cu acid azotic în prezența acidului sulfuric, pentru a se obține mononitrobenzenul, care apoi este hidrogenat pentru a obține anilina care se purifică prin distilare. Instalația are o capacitate nominală de producție de 20 mil. kg/an și a intrat în funcțiune la începutul anului 1967.

★

Producția de hidrazină a Angliei s-a dublat prin intrarea în funcțiune a unei noi instalații cu o capacitate de 500 t/an construită de firma Fisons Industrial Chemicals Ltd. Noua instalație permite acoperirea necesarului de hidrazină al Angliei și produse derivate.

★

Recent a luat ființă o societate comună spaniolă-americană pentru construirea la Rabida, Spania, a unei fabrici de hidrocarburi aromatice. Capacitatea instalației va fi de 120 000 t/an benzen, din care o parte va fi transformat în 40 000 t/an ciclohexan. Materia primă provine de la rafinăria din aceeași localitate.

★

Un grup de firme americane și japoneze a semnat un contract pentru construcția în comun a unei fabrici de uree avînd o capacitate de 350 000 t/an, folosind ca materie primă gazele naturale din Alaska. Intrarea în funcțiune se prevede pentru anul 1968.

★

În S.U.A., firma Union Carbide Corp construiește la Texas City o fabrică de etilenă cu o capacitate de 545 000 t/an, care urmează să intre în funcțiune la începutul anului 1968, precum și instalațiile necesare obținerii a 320 000 t/an oxid de etilenă. Această uzină, a cărei punere în funcțiune este prevăzută pentru semestrul al doilea al anului 1968, va avea o capacitate dublă față de cea mai mare fabrică existentă în lume. Datorită acestei creșteri, societatea va putea face față necesarului propriu de oxid de etilenă și produse derivate din aceasta.

★

Producția de amoniac în Anglia a atins în anul 1964—1965 900 000 t N, a depășit 1 000 000 t N în 1965—1966 și va atinge 1 600 000 t N în 1966—1967, prin intrarea în funcțiune a încă trei mari unități cu o capacitate totală de 740 000 t/an aflate în construcție la Billingham.

★

R. S. Cehoslovacă a semnat cu firma vest-germană Vickers Zimmer A. G. un contract pentru construirea de către aceasta la Plana-Tabor, la 100 km de Praga, a unei fabrici de poliesteri după procedeul de policondensare continuă Zimmer, cu o capacitate de 18 t/zi. Produsul obținut va fi utilizat la filarea fibrelor de poliester.

★

În Africa de Sud, firma americană Humphreys Co, construiește la Sasolburg o fabrică pentru producerea hidrocarburilor fluorurate de tip 11, 12 și 22 care va intra în funcțiune în anul 1967.

★

Firma japoneză Toyo construiește în India la Madras o fabrică de carbonat de sodiu și clorură de amoniu, fiecare avînd o capacitate de 200 t/zi din fiecare produs. Fabrica este astfel proiectată încît să-și poată dubla capacitatea. Costul instalației este de circa 5,6 mil. lire sterline.

★

În Pakistanul de vest, la Daharki, se construiește o fabrică de îngrășăminte cu azot care va produce 100 000 t/an NH_3 și 173 000 t/an uree. Fabrica costă 54 mil. dolari și folosește ca materie primă gazele de la Mari.

★

În anul 1966, în Anglia exportul de produse farmaceutice a fost de 75 mil. lire sterline, cu 11% mai mult decît în 1965, față de 6% cît a reprezentat exportul pe întreaga industrie chimică. Repartiția pe produsele principale a fost următoarea: antibioticile 16 milioane, hormonii 6 milioane, vitaminele 3 milioane, vaccinurile 2 milioane.

★

Uniunea Sovietică în anul 1967 va importa din Japonia 13 000 t apă oxigenată, din care 10 000 t de 35% și 3 000 t de 50% concentrație.

★

În Turcia, la Adana, se construiește o fabrică de poliesteri cu o capacitate de 5 000 t/an după procedeul ICI, prevăzută a intra în funcțiune în anul 1968. Constructorul principal este firma Simon-Carves.

★

Firma vest-germană Vickers-Zimmer construiește în Coreea de Sud o fabrică care va produce nylon-6, la capacitatea de 7,5 t/zi, fapt care va permite dublarea producției.

★

În Suedia s-a construit și este în funcțiune de la începutul acestui an o fabrică nouă de apă oxigenată. Noua fabrică nu folosește procedeul electrolitic, ci unul pur chimic pus la punct de U.R.S.S.

★

În Cuba urmează să se construiască pînă în următorii patru ani trei noi fabrici de îngrășăminte cu o capacitate totală de 200 000 t/an amoniac. În acest sens s-a încheiat deja un contract de 14 mil. lire sterline cu firma Simon-Carves.

★

O nouă fabrică de caprolactamă cu o capacitate de 24 000 t/an a intrat în funcțiune la 1 aprilie 1967 la Leuna în R. D. Germană. Caprolactama va fi utilizată la producerea Dederon nylon-6. În cadrul combinatului de la Leuna, urmează să se fabrice fenol, hidroxilamină și alte produse chimice.

★

Firma germană Krupp a semnat un contract pentru a livra R. S. F. Iugoslaviei utilaje și accesorii pentru o fabrică de prelucrare a minereului de cupru, care se construiește la Magdanapek în Serbia de est. Instalația va costa 14 mil. mărci.

★

Combinatul petrochimic de la Varna — R. P. Bulgaria, care urmează să intre în funcțiune la întreaga capacitate proiectată în 1970, va produce: amoniac 200 000 t/an, acid sulfuric 500 000—600 000 t/an, acid azotic 350 000 t/an, acid fosforic 150 000—200 000 t/an și peste 1 000 000 t/an îngrășăminte simple și compuse. Majoritatea utilajului și materiilor prime vor fi livrate de Uniunea Sovietică.

★

În Tailanda urmează să se construiască o fabrică de coloranți ce va satisface necesarul acestei țări. Darea în funcțiune este prevăzută pentru 1 ianuarie 1968.

★

În Uniunea Sovietică este în construcție cel de-al doilea combinat de potasiu la Berezhniki, realizat cu asistență japoneză, aceasta din urmă livrînd utilaj minier, care urmează a fi plătit în clorură de potasiu produs finit.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacția: București, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare ai industriei chimice și petroliere — Sectorul publicațiilor tehnice telefon 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București. Index 43404

combinatul

DE
INGRASAMINTE
CHIMICE
TURNU
MAGURELE

Produce

UREE GRANULATĂ

Conţinut în azot de 46% şi conţinut în biuret de max. 1%.

Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

ACID SULFURIC TEHNIC cu concentraţia 95,5—98,5%

ÎNGRĂŞĂMINTE AGRICOLE COMPUSE GRANULATE N.P.K

Combinatul de îngrăşăminte chimice-Turnu Măgurele va livra trei tipuri de îngrăşăminte compuse granulate :

— Tipul I :
16—48—0 (16% N ; 48% P_2O_5 ; 0% K_2O)
— Tipul II :
23—23—0 (23% N ; 23% P_2O_5 ; 0% K_2O)
— Tipul III :
13—26—13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

Îngrăşămintele compuse granulate se livrează în saci de hîrtie cu un conţinut de 50 kg.

TURNU

FLUOROSILICAT DE SODIU

Fluorosilicat de sodiu :
Calitatea I cu max. 98% Na_2SiF_6 şi max. 0,5% umiditate.
Calitatea II cu max. 95% Na_2SiF_6 şi max. 1% umiditate.

COMBINATUL DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE «TURNU»
ORAŞUL TURNU MĂGURELE
REG. BUCUREŞTI

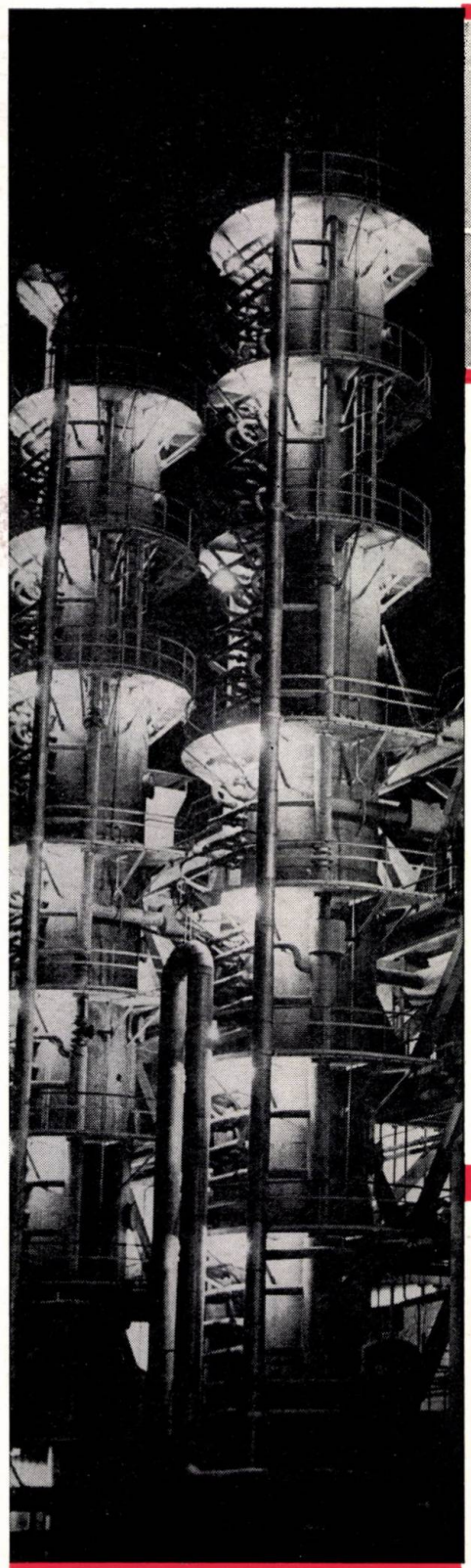
COLOROM

CODLEA

Colorom

CODLEA

COLORANȚI LACROCEL



„INDUSTRIALEXPORT"

BUHAREST — ROMANIA

provide the construction of chemical factories and plants through Romanian specialised institutes and works by carrying out:

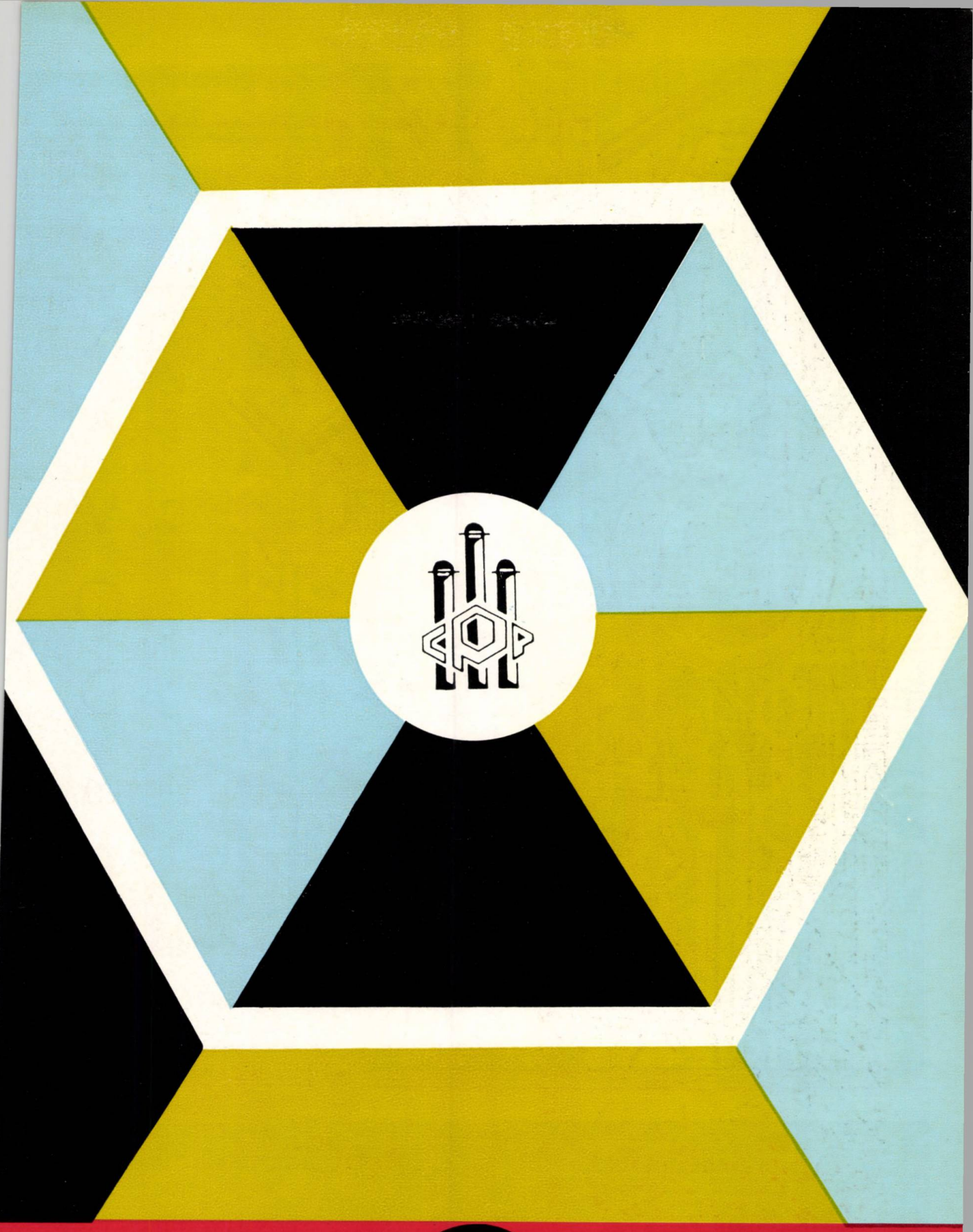
- research works
- designing works
- delivery of equipment
- technical assistance for the erection and commissioning of the plants and for the training of local operating personnel

INDUSTRIALEXPORT

STR. GABRIEL PÉRI NR. 2 BUCHAREST — ROMANIA

TELEPHONE: 116 TELEX: 214 CABLES: INDEXPORT

INDUSTRIALEXPORT



COMBINATUL PETROCHIMIC
PLOIEȘTI

produces:

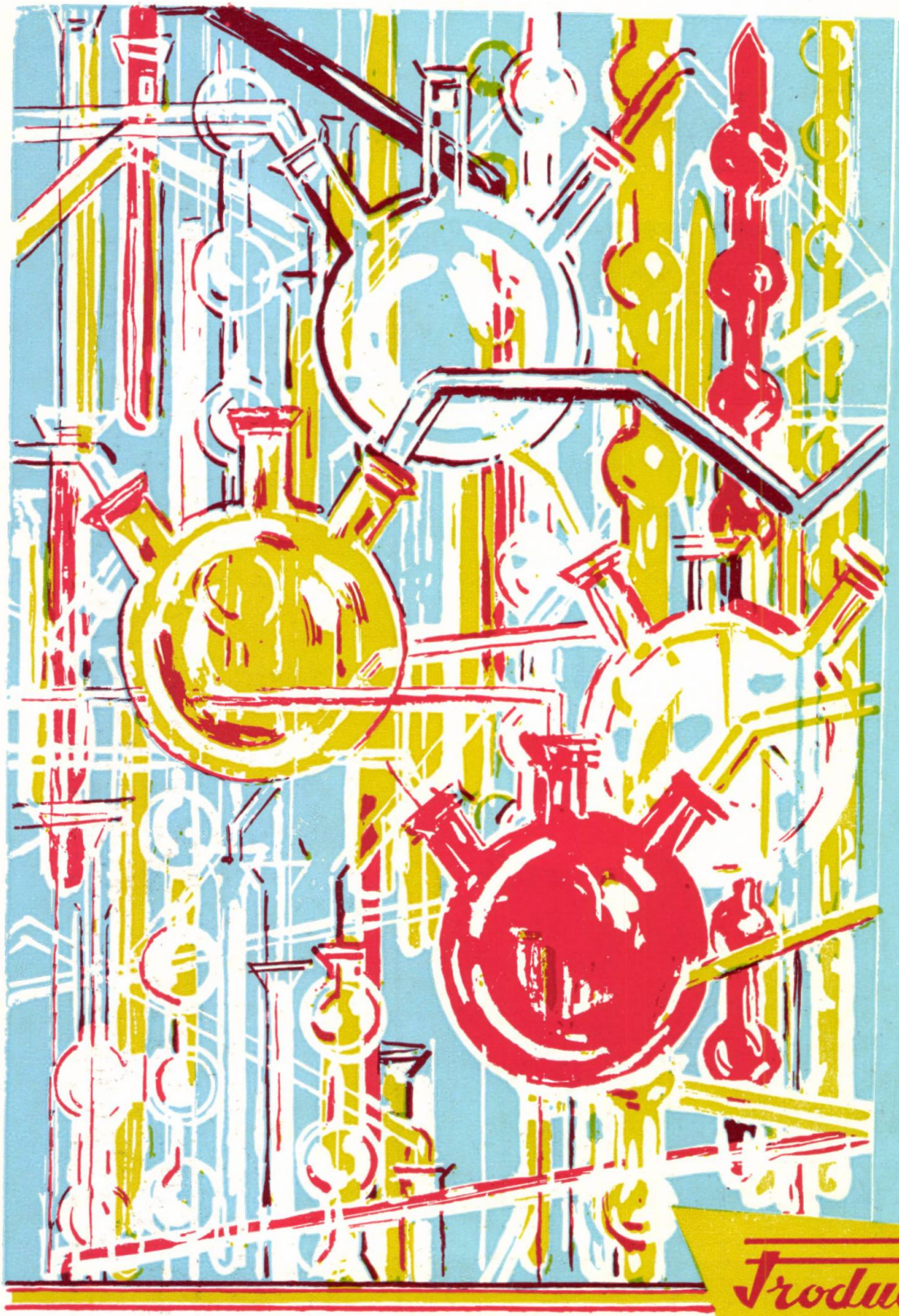
HIGH PURITY FTALIC ANHYDRIDE

for: plasticisers, varnishes, dyes

EXPORTER:

CHIMIMPORT

10, Boul, Republicii, Bucharest
Tel. 16.06-36, Telex. 215 P.O. Box 525



UZINA D
SUPERFOSFAT
ȘI
ACID SULFURI

NĂVODARI

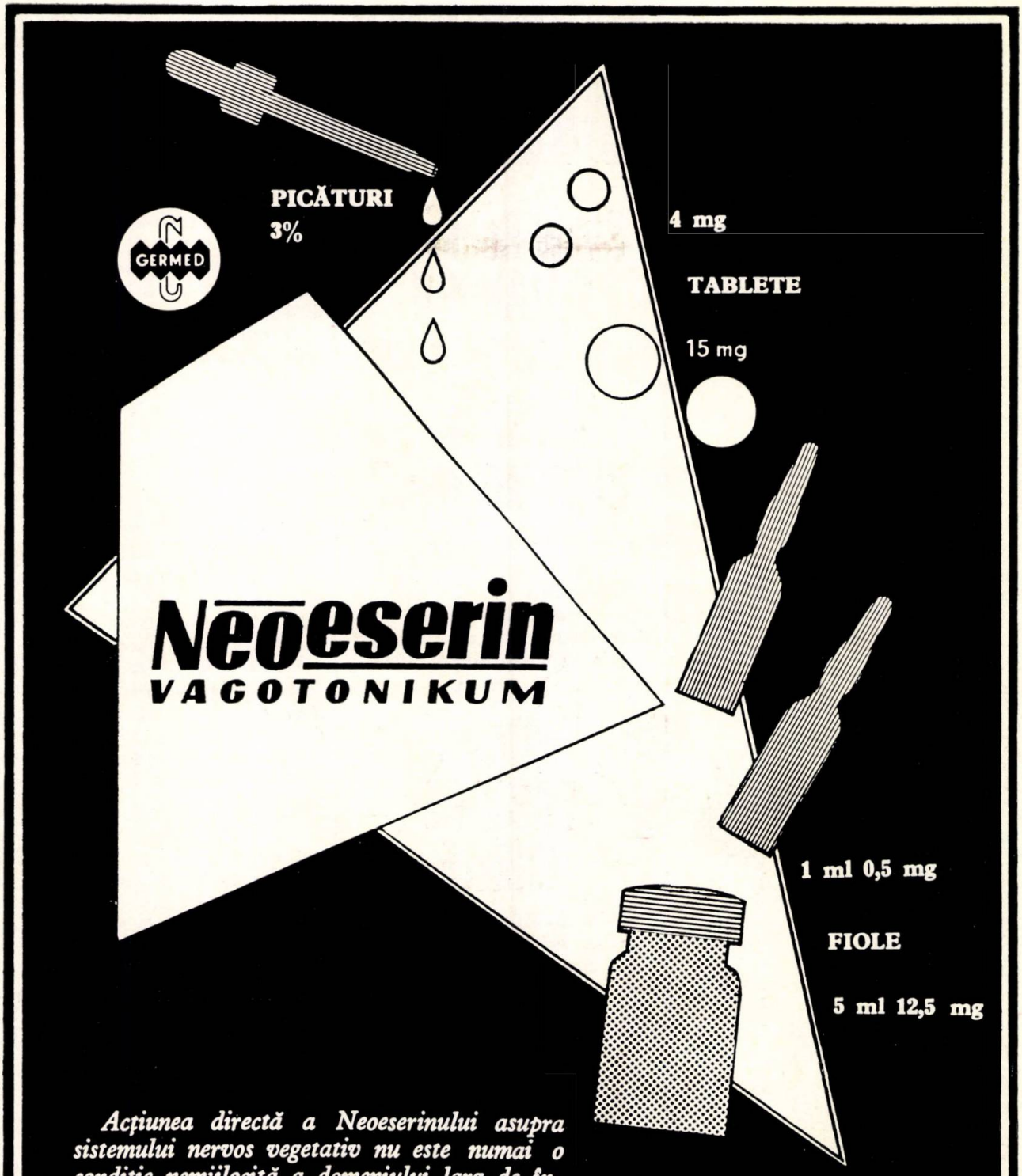
Produce

PENTRU AGRICULTURĂ:

Superfosfat pulbere
Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE:

Acid sulfuric
Acid sulfuric chimic pur
Fluosilicat de sodiu
Fluorură de sodiu
Acid fluosilicic 20%
Utilaj chimic



Acţiunea directă a Neoeserinului asupra sistemului nervos vegetativ nu este numai o condiţie nemijlocită a domeniului larg de întrebuinţare, ci ea determină totodată şi succesele ulterioare, adesea surprinzătoare.

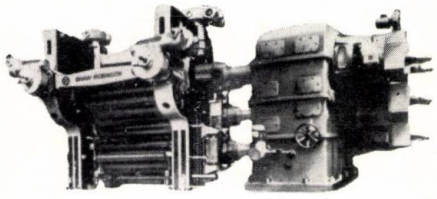
Indicaţii: se foloseşte în terapia de modificare a terenului, în tulburări periferice ale circulaţiei sanguine, în gangrene, ulcus cruris, migrene, tahicardii, maladii obstetrice, maladii ale intestinului şi ale vezicii urinare, înaintea radiografiilor, la testul Soskin şi în amenoree secundare.

ISIS-CHEMIE KG · 95 ZWICKAU

ISIS

Informaţii de export puteţi obţine prin: Deutsche pharmazie export und importgesellschaft, Republica Democrată Germană, 117 Berlin – Köpenick, Ottomar Geschke – Strasse 2/22

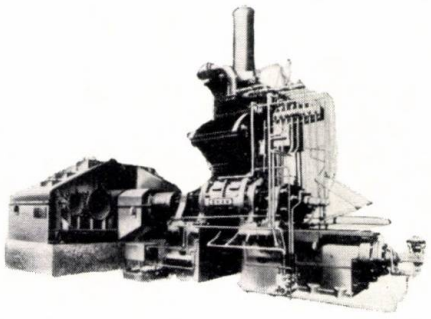
SHAW



Shaw Robinson CALANDRII

Cu toate calitățile necesare unei producții moderne.

rulouri de toate tipurile unanim recunoscute ; diametrul rulourilor variază între 6 (125 mm) și 36″ (914,4 mm) ; lungimea efectivă a ruloului pînă la 100″ (2 540 mm) ; distanța între rulouri este menținută cu precizie în mod automat ; metodă de corectare a îndoirii rulourilor sau a unghiului axial ; gresare automată ; control electronic al vitezei ; prevăzute cu toate dispozitivele moderne de siguranță.

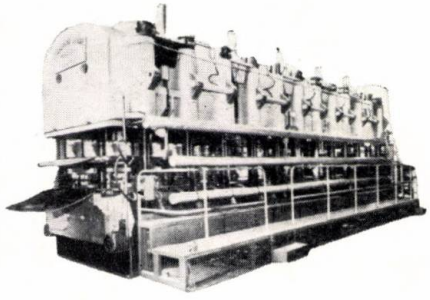


SHAW INTERMIX Mk. 2

Mașină de amestecat, cu malaxor intern, pentru industriile plastice și ale cauciucului. Un model îmbunătățit al unui malaxor care a dat rezultate excelente în trecut.

oferă o producție mai rapidă ; o metodă unică de angrenaj al rotorului ; amestecare ameliorată, alimentare automată sau semiautomată ; descărcare automată ; control de precizie al temperaturii.

Pentru prelucrarea stocurilor de anvelope de automobile, a stocurilor de cauciuc, pentru produse din carbon, a deșeurilor din policlorură de vinil, azbest, stocuri de plăci de gramofon, polietilenă etc.

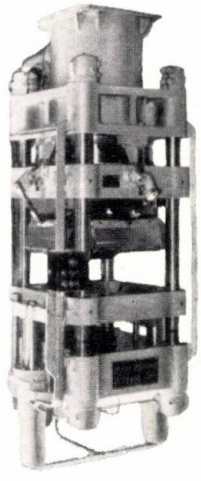


SHAW PRESE DE CURELE

acționate în mod hidraulic pentru fabricarea de curele din cauciuc sau materiale plastice.

noi tipuri bazate pe o experiență îndelungată, cu coloane simple sau duble ; sînt la dispoziție modele fabricate în funcție de întrebuințare ; pompe hidraulice independente.

Mulaje speciale în dimensiuni pînă la 36′ × 7′ (11 m × 2,13 m) ; cu presiuni pînă la 4,046 tone metrice, cu toate accesoriile necesare pentru fabricarea curelelor.



SHAW PRESE PENTRU CASETE DE BATERII

acționate în mod hidraulic, cu control automat, dau o producție mărită.

pompa hidraulică independentă duce la o mînuire rapidă și avantajoasă.

Durata ciclului operativ variază de la 2 la 15 min, în funcție de dimensiunea și numărul casetelor de baterii produse.

MAȘINI, FABRICI COMPLETE ȘI PROIECTE PENTRU INDUSTRIA MATERIALELOR PLASTICE ȘI A CAUCIUCULUI

Experiența noastră îndelungată în proiectarea și fabricarea de mașini pentru industria materialelor plastice și a cauciucului ne dă posibilitatea de a pregăti proiecte complete, inclusiv instalarea și punerea lor în funcțiune. Serviciile acestei firme vă stau la dispoziție în întreaga lume

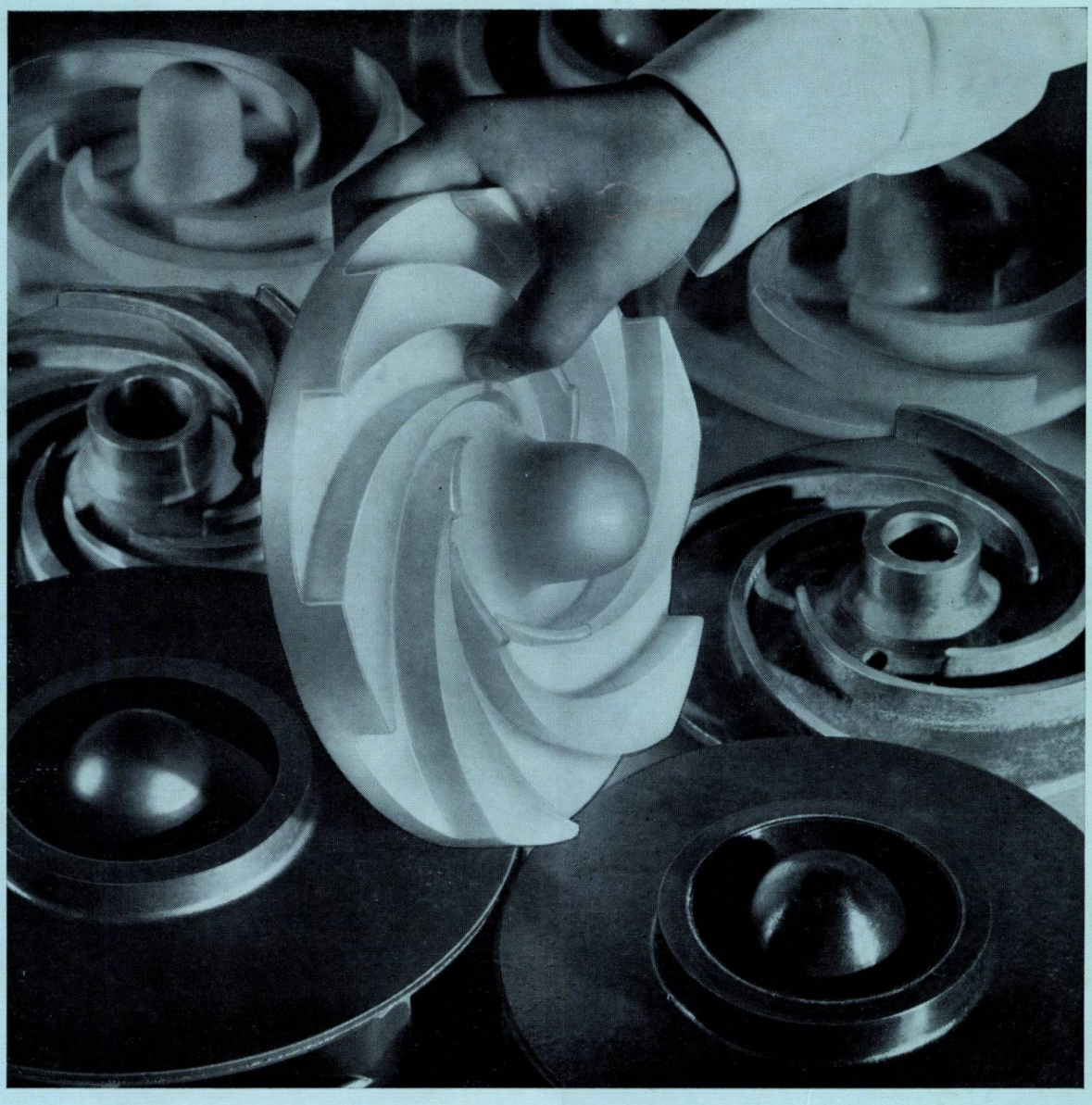
Ingineri pentru industria de materiale plastice și a cauciucului

Francis Shaw

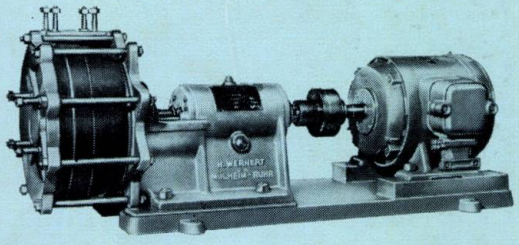
Cereți informații la:

FRANCIS SHAW & CO, LTD. GROUP SALES OFFICE: MANCHESTER 11, ENGLAND
Telegrame: Calender, Manchester. Telefon: 061-223 1313 Telex: 66-357
BIROURI ÎN LONDRA, BIRMINGHAM, CANADA ȘI OLANDA.
AGENȚI ÎN ÎNTREAGA LUME.

P8035



Alegerea justă este hotărîtoare



Acest lucru este neapărat necesar cînd se pune problema transportului acizilor sau al altor substanţe agresive. Dacă se alege just materialul adecvat de execuţie în cazul transportului lichidelor, atunci pompele noastre pot deveni pompe de acid.
Pompele «Wernert» se bucură în întreaga lume de aprecierea clientelei. Indicaţi substanţele de transport şi noi vă informăm dacă răşina fenolică, materialul presat Asplit, PVC, polietilena sau un alt material plastic sînt materiale rezistente pentru fabricarea pompelor de care aveţi nevoie. Puteţi avea la dispoziţie o pompă care va rezolva problemele dvs.
În anul 1928 am produs prima pompă din material sintetic pentru transportul acizilor.
Din acel an fiecare pompă nouă am socotit-o ca prima pompă datorită perfecţionărilor sale continue.
De exemplu, pompa RCH 1 000.
Materialul de construcţie: polietilenă presată la presiune joasă, cu greutate moleculară mare.

Acest material se caracterizează printr-o mare rezistenţă faţă de agenţi chimici, ca şi la uzură mecanică.
Specialiştii noştri merg în pas cu dezvoltarea tehnicii.
În avantajul dvs., în vederea realizării obiectivelor dvs., noi vă oferim experienţa noastră. pentru reducerea cheltuielilor şi creşterea randamentului.
Vă rugăm să ne scrieţi şi vă vom informa asupra tuturor nelămuririlor dvs.

Aveţi probleme din cauza acizilor?

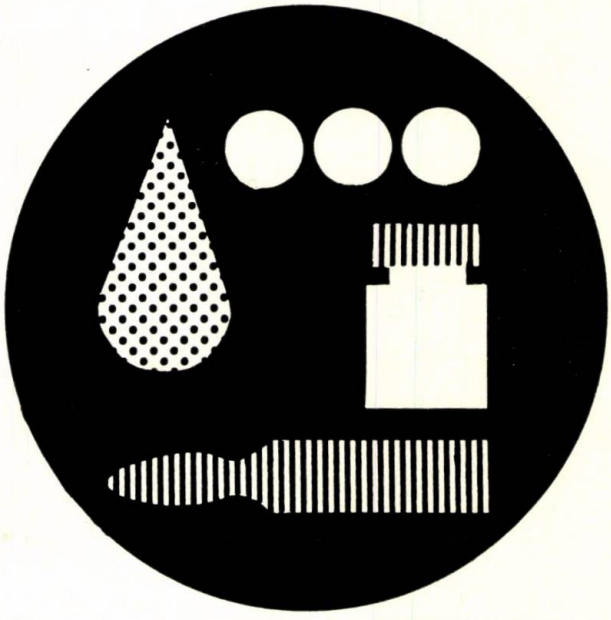
FOLOSIŢI POMPELE WERNERT

H. WERNERT & Co K.G. 433 — MÜLHEIM (RUHR)

REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

PRODUSE
PENTRU
STOMATOLOGIE

controlate de stat,
experimentate științific,
produsele se bucură
pretutindeni de încredere



ARZNEIMITTEL

Medicamente din Republica Democrată Germană

GERMED

VVB
INDUSTRIA FARMACEUTICĂ GERMANĂ

Membră a Uniunii Mărcilor depuse pentru produsele farmaceutice și chimice, E.V.

Informații de export se pot obține prin:
DEUTSCHE PHARMAZIE EXPORT — UND IMPORTGESELLSCHAFT mbH
117, Berlin—Köpenick, Ottmar—Geschke Str., 2—22
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

EXTRACTE SSW PENTRU ALERGII

Se utilizează în diagnoza și terapia bolilor alergice

Grupele:

- alergii de polen
- componente ale epidermei
- alergene de cameră
- de carne
- pește
- proteine din lactate și ou
- grăsimi
- legume
- fructe
- cereale
- bacterii
- paraziți intestinali

Informații privind exportul produselor farmaceutice din R.D.G. se pot obține prin:

DEUTSCHE PHARMAZIE EXPORT — UND IMPORT-GESLLSCHAFT mbH

Republica Democrată Germană, 117 Berlin, Ottomar-Gechke Str. 2—22

SÄCHSISCHES SERUMWERK KG DRESDEN

Membră a Uniunii Mărcilor depuse pentru produsele farmaceutice și chimice E.V.

GERMED

In vederea construirii uzinelor Dv. de azot alegeţi procedeele

GRANDE PAROISSE

pentru :
prepararea gazelor de sinteză,
sinteza amoniacului,
fabricarea acidului azotic.

Experienţa firmei GRANDE PAROISSE ca reexploatant şi realizator îi permite să vă ofere metode încercate. Ea este garanţia Dv.

PUB GP. 34-67

SOCIETE CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE

azote et produits chimiques

8, rue Cognacq-Jay, Paris 7e - FRANCE - Tél. 468-44-30 - Télégr. Granparg - Paris 007 - Télex : 27.716 AIRLIQ.

SINTEȚI PE LISTA NOASTRĂ DE DIFUZARE ?

GRIFFIN

Dacă sînteţi, veţi primi materialele şi cataloagele noastre, referitoare la Echipamentul modern pentru laboratoare. Dacă nu aţi primit literatura noastră tehnică şi sînteţi interesaţi în echipamentul de laborator, vă rugăm să ne scrieţi şi veţi fi trecuţi pe lista noastră de difuzare

Echipament Modern pentu laboratoare

GRIFFIN & GEORGE LIMITED

EALING ROAD, ALPERTON, WEMBLEY, MIDDLESSEX, ANGLIA

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1863

UZINA CHIMICA GETICA

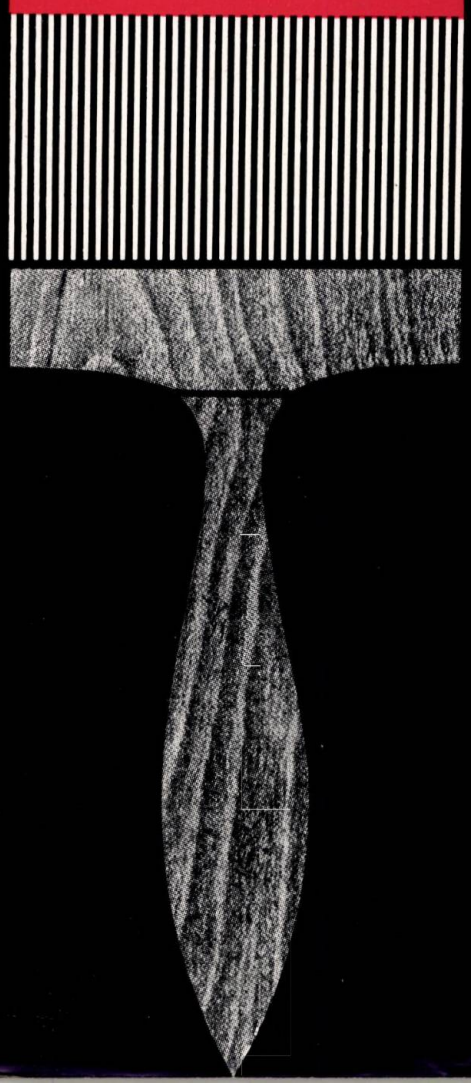
PRODUCE:

Coloranți organici și intermediari într-un sortiment variat

COLORANȚI AZOICI
DIRECȚI ȘI ACIZI
COLORANȚI BAZICI
COLORANȚI DE DEVELOPARE
COLORANȚI DE SULF
COLORANȚI REACTIVI

Produce rășini epoxidice pentru protecții antiacide, electroizolante și adezivi.

UZINA CHIMICĂ „GETICA"
Str. Ziduri între vii nr. 11—17
Raionul 1 Mai
București



COMBINATUL CHIMIC BORZEȘTI

DELIVERS:

LIQUID CHLORINE
CAUSTIC SODA
HYDROCHLORIC ACID
CHLORIDE OF LIME
ALUMINIU CHLORIDE
CALCIUM CHLORIDE

INSECTICIDES:

Technical: Detoxan® [1,1,1-Trichloro-2,2-di-(p-chlorophenil) ethane]
Hexacloran [1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane]

Dusting powders: Detox 5®;
Heclotox 1,5®;
Heclotox 3®;
Duplitox 5+3

AGRICULTURAL FUNGICIDES: Criptodin®

SOLVENTS:

Methylene chloride
Trichloroethylene

PLASTICS:

Polyvinyl chloride

E 1446

8

AUGUST 1967
Vol. 18 p. 453—516
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

COMBINATUL PETROCHIMIC-PLOIEŞTI

produces

MONOETHYLENGLYCOL

for: organic synthesis, polyesteric fibers anticongealing liquide

Exporter:

CHIMIMPORT

10, Blvd. Republicii, Bucharest, Tel. 16.06.36,
Telex 215, P.O.B. 525

E1446

Nr. 8
VOL. 18
IULIE
1967

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

A. GEORGESCU şi P. ALBULESCU — 453—460 — Separarea *n*-parafinelor în fază de vapori, dintr-o fracţiune petrolieră 170—240°C, cu ajutorul sitelor moleculare 5 Å

F. NEUHAUS şi I. TEMMER — 461—465 — Contribuţii la obţinerea acizilor graşi dimerizaţi

GH. MANEA — 466—469 — Produse secundare la clorurarea termică a gazului metan

L. CUMPĂNAŞU şi M. BURNEI — 470—475 — Contribuţii la obţinerea stibiului de înaltă puritate. Distilarea în vid a stibiului

O. CREANGĂ, GH. I. CONSTANTINESCU şi I. CONSTANTINESCU — 476—479 — Valorificarea acidului clorhidric rezidual din industria organică cu ajutorul minereurilor sărace în mangan

D. DOBRINESCU — 480—485 — Calculul vitezelor de sedimentare şi fluidizare, în cazul particulelor sferice

S. FOGHEL — 486—490 — Aplicarea metodei de planificare a producţiei pe stoc la Fabrica « Anticoroziv »

VL. LAMBRINO şi GH. FURNICĂ — 491—493 — Separarea ^{60}Co din soluţiile radioactive cu ajutorul schimbătorilor de ioni bentonite

PROTECŢIA MUNCII

M. DUMITRESCU — 494—497 — Aparate electrice în protecţie antiexplozivă cu siguranţă intrinsecă

SCURTE COMUNICĂRI

I. GRECU şi S. BARBU — 498 — O nouă metodă de determinare a *p*-tiosemicarbazon-benzochinonaminoguanidinei

R. SIMIONOVICI, H. AFTALION, şi F. ALBERT — 498 — O nouă metodă de dozare a produsului clorhidrat de trihexifenidil substanţă şi comprimate (Romparkin)

L. ISTRĂTESCU-GUŢI — 499—500 — Specificitatea reactivilor 2,6-diclorfenolindofenol şi iodat de potasiu faţă de substanţe cu funcţii fenolice şi enolice

CRONICĂ

M. PETROVANU — 500—503 — Începuturile meşteşugurilor şi ale industriei chimice în ţara noastră

DOCUMENTARE

504—512

INFORMAŢII ECONOMICE

513

CĂRŢI NOI

513

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe coperta I reprezintă Combinatul petrochimic — Ploieşti. Separarea etan-etilenei

The picture on cover: Petrochemical Combine of Ploieşti. The separation of the ethane ethylene.

Снимок на первои обложке: Нефтехимическии комбинат из города Плоиещть. Сепарация етан—етилена.

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

PLASTICS MADE IN ROMANIA

according to the latest proceedings of world technique:

- polyvinyl chloride (obtained by polymerization either in emulsion or in suspension)
- polystyrene for general use and high impact
- polyethylene by high pressure polymerization
- phenoplaste and aminoplaste moulding powders for general use
- Novolac
- tribasic lead sulphate (stabilizer for polyvinylchloride)

Exporters:

CHIMIMPORT

Bucharest—Romania

10, Republicii Blvd. P.O.B. 525 ✧ Telephone: 16.06.36, Telex: 184 and 185 ✧ Cables: CHIMIMPORT—Bucharest

For prompt information apply to the Romanian Trade Representation

CONTENTS

A. GEORGESCU and P. ALBULESCU

The separation of n-paraffin in vapour phase by means of 5-A molecular sieves.. 453

F. NEUHAUS and I. TEMMER

Contribution to the obtention of dimerised fat acids 461

GH. MANEA

By products from the thermic chlorination of methane gas 466

L. CUMPĂNAȘU and M. BURNEI

Contribution to the obtention of high-purity stibium. The vacuum distillation of stibium 470

O. CREANGĂ, I. CONSTANTINESCU and I. CONSTANTINESCU

Turning to account the residual hydrochloric acid in the organic industry by means of manganese ores 476

D. DOBRINESCU

The calculs of sedimentation and fluidisation speeds in the case of sphaerical particles 480

S. FOGHEL

The application of the stock production planning method at the: « Anticorosivul » factory in Bucharest 486

VL. LAMBRINO and GH. FURNICA

The separation of Co^{60} from the radioactive solutions by means of ion-bentonite exchangers 491

LABOUR PROTECTION

M. DUMITRESCU

Electric apparatus in the antiexplosive protection with intrinsic cut-off 494

BRIEF REPORTS

I. GRECU, S. BARBU

A new method for the determination of p-thiosemicarbazonbenzokinoaminoguanidine 498

R. SIMIONOVICI, H. AFTALION and F. ALBERT

A new method for the determination of the trihexiphenidyl chlorhydrate product as substance and tablets (Romparkin) 498

L. ISTRĂTESCU

The specificity of the reactives 2,6-Dichlorephenolindophenol and potassium iodate to substances with phenolic and enolic functtions 499

CHRONICLE

M. PETROVANU

The beginnings of the chemical industries in this country 500

DOCUMENTATION..... 504

ECONOMIC NEWS 513

NEW BOOKS 513

1863

A. Georgescu and P. Albulescu: **The separation of n-paraffin in vapour phase from an oil fraction of 170—240°C by means of molecular 5-A sieves**

The separation of *n*-paraffins $C_{10} - C_{13}$ with a concentration of = 97% as raw materials for biodegradable detergents from an oil fraction of 170—240°C in vapour phase by means of 5-A molecular sieves in a laboratory installation is described. The influence is shown of some parameters of the separation process on the phases of a cycle.

The results obtained by desorption at low pressure are compared with those obtained by using the *n*-heptane as a desorption agent, emphasizing the advantage of the latter as compared to other desorption methods.

Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967, p. 453

D.C. 661.183.6: 661.715.2: 665.634

F. Neuhaus and J. Temmer: **Contribution to the obtention of dimerised fat acids**

The authors studied the ways of obtaining the dimerised fat acids starting from flax unsaturated fat acids in form of triglyceryde or buthylic esters by polymerisation occuring at normal pressure, catalysed by SO_2 at 297—300°C and a flow of 10 l SO_2/kg.

The quantitative determination of the dimerised acid fraction was carried out by molecular distillation from the mixture of dimerised-trimerised acids in form of methylic or buthylic ester.

Rev. Chim **18**, nr. 8, 1967, p. 461

D.C. 542.952.6: 547.294'26

Gh. Manea: **By-products from the thermic chlorination of methane gas**

The by-products resulting from the methane chlorination process are analysed. Their concentration in the chloremethane rectifying phase and the modification of the concentration with the variation of the chlorination reactor parameters are followed.

In connexion with the separation of pure chloremethanes a chemical process for removing the pyrolysis products is described.

Rev. Chim **18**, nr. 8, 1967, p. 466

D.C. 66.094.403: 662.69

L. Cumpănaşu and M. Burnei: **Contribution to the obtention of high purity stibium. The vacuum distillation of stibium**

The vacuum distillation process of stibium has been used for the advanced purification of stibium. The method proved efficient for both the purification of indigenous stibium, which had a high content of impurities and the imported stibium.

After a single distillation carried out at a temperature of 700°C and pressures in the field of 10^{-2}—10^{-3} mm Hg, the stibium content represented over 99%. The successive application of the distillations has a marked effect on purity and is necessary when a high-purity stibium is looked fori

Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967, p. 470

D.C. 546.86: 66.048.5: 661.886

O. Creangă, Gh. I. Constantinescu, I. Constantinescu: **Turning to account the residual hydrochloric acid in the organic industry by means of manganese ores**

The possibility of recovering the residual hydrochloric acid resulting from the organic reactions by means of manganese ores is studied.

The application of the Weldon process (used in the past for chlorine obtention) in a new variant leads to the obtention of valuable products of industry (gaseous chlorine, manganese dioxide, calcium chloride, ferric acid).

The process is applicable with good results where manganese ores are available with manganese in oxidic form and where the electrolysis of the residual hydrochloric acid high cost of electric power

Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967, p. 476

D.C. 661.419.004.86

D. Dobrinescu: **The calculus of sedimentation and fluidisation speeds in the case of sphaerical particles**

On the basis of classical theoretical and experimental data concerning the sedimentation of individua sphaerical particles and of experimental data supplied by the speciality litterature relating to the sedimentation and fluidisation of sphaerical particle layers the author worked out a diagram $f = \varphi(A^r)$ (f — the friction coefficient at the sedimentation of individual sphaerical particles. A general criterial relation of the form $R_e = C\, A_r^n\, \Sigma m$ (Σ — the volumetric fraction of the continuous phase in a particle layer) is established and the characteristic sedimentation and fluidisation regions are defined by the values of the $A_r\ \Sigma^p$ values

Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967, p. 480

D.C. 66.096.5: 66.066.7

СОДЕРЖАНИЕ

А. ДЖЕОРДЖЕСКУ и П. АЛБУЛЕСКУ

Отделение п-парафинов в фазе пара из нефтяной фракции 170—240°С при помощи молекулярных сеток 5 А **453**

Ф. НЕУХАУС и И. ТЕММЕР

К вопросу получения жирных димеризованных кислот **461**

Г. МАНЯ

Вторичные продукты при термическом хлорировании газа метана **466**

Л. КУМПЭНАШУ и М. БУРНЕЙ

К вопросу получения стибия высокой чистоты. Вакуумная дистиляция стибия **470**

О. КРЯНГЭ, Г. И. КОНСТАНТИНЕСКУ, И. КОНСТАНТИНЕСКУ

Освоение остаточной соляной кислоты из органической промышленности при помощи марганцевой руды **476**

Д. ДОБРИНЕСКУ

Расчет скоростей осаждения и флюидизации для шаровидных частиц **480**

С. ФОГЕЛЬ

Применение метода по планированию производства на основании запасов на фабрике «Антикорозивул» в г. Бухаресте **486**

ВЛ. ЛАМБРИНЭ и Г. ФУРНИКА

Отделение Co^{60} из радиоактивных растворов при помощи ионо-бентонитными обменниками **491**

ЗАЩИТА ТРУДА

М. ДУМИТРЕСКУ

Электрические аппараты в противовзрывочной защите с внутренним предохранителем **494**

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. ГРЕКУ, С. БАРБУ

Новый метод определения р-тиополукарбозонбензокинонаминогуанидины **498**

Р. СИМЕНОВИЧ, Х. АФТАЛИОН и Ф. АЛБЕРТ

Новый метод по дозированию хлоргидрированного продукта тригексифенидид-вещество и таблетки (ромпаркин) **498**

Л. ИСТРАТЕСКУ

Специфичность реактивов 2,6-Дихлорфенолиндофенола и иодата кальция по сравнению с веществами с фенольными и энолическими функциями **499**

ХРОНИКА

М. ПЕТРОВАНУ

Начало ремесел и химических производств в СР Румыния .. **500**

ДОКУМЕНТАЦИЯ **504**

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ **513**

НОВЫЕ КНИГИ **513**

А. Джорджеску и П. Албулеску: **Отделение *n*-парафинов в фазе пара из нефтяной фракции 170—240°С при помощи молекулярных сеток 5 А.**

Описывается отделение п-парафинов C_{10}—C_{13} с концентрацией > 97%г сырья для биодеградируемых моющих веществ из нефтяной фракции 170—240°С в фазе пара, при помощи молекулярных сеток 5 А в лабораторной установке. Указывается влияние ряда параметров процесса сепарирования на фазы цикла.

Сравниваются результаты полученные посредством десорбции под низким давлением с результатами полученными при использовании п-гептана в качестве агента десорбции, указывая на преимущества последнего метода по сравнению с другими методами.

Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967, p. 453
Д.К 661.183.6: 661.715.2: 655.634

Ф. Неухас и И. Теммер: **К вопросу получения жирных димеризованных кислот.**

Изучали условия получения жирных димеризованных кислот, начиная с ненасыщенных жирных кислот льна в виде триглицерида или бутилового эстера посредством полимеризации которая проходит при нормальном давлении, катализируемая SO_2 при 297—300°С с дебитом 10 л SO_3/кг Н.

Количественное определение фракции димеризованных кислот производилось посредством молекулярной дистиляции из смеси димеризованных-тримеризованных кислот в виде метилового или бутилового эстера.

Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967, p. 461
Д.К. 542.952.6: 547.294'26

Г. Маня: **Вторичные продукты при термическом хлорировании газа метана.**

Анализируются вторичные продукты которые получаются в результате процесса хлорирования метана. Наблюдается концентрация продуктов в фазе ректификации хлорметанилов и изменение концентрации в зависимости от изменения параметров реактора хлорирования. Для отделения чистых хлорметанилов описывается химический способ удаления продуктов пиролиза.

Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967. p. 466
Д.К. 66.094.403: 662.69

Л. Кумпэнашу и М. Бурней: **К вопросу получения стибия высокой чистоты Вакуумная дистилляция стибия.**

Для повышенной очистки стибия в первом этапе применяли способ вакуумной дистилляции. Метод оказался эффективным как для очистки отечественного стибия который имел повышенный процент примесей, так и для импортного стибия.

После одной дистилляции проведенной при температуре в 700°С и при давлении в области около 10^{-2}—10^{-3} мм Hg, содержание стибия было выше 99%. Последовательное применение дистилляции влияет значительно на чистоту и является необходимым для получения стибия высокой чистоты.

Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967, p. 470
Д.К. 546.86: 66.048.5: 661.886

О. Крянгэ, Г. И. Константинеску и И. Константинеску: **Освоение остаточной соляной кислоты из органической промышленности при помощи марганцевой руды.**

Изучается возможность возмещения остаточной соляной кислоты получающейся от органических реакций при помощи марганцевой руды.

Применение способа Уелдона (способ применяемый в прошлом для получения хлора), согласно новому варианту приводит в новых определенных технологических условиях к получения ряда ценных продуктов для промышленности (газообразный хлор, двуокись марганца, хлорид кальция, окись железа).

Этот способ можно применять успешно там где имеется марганцевая руда с марганцем в окисленном виде и где нельзя применять электролиз раствора остаточной соляной кислоты из-за повышенной стоимости электроэнергии.

Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967, p. 476
Д.К. 661.419.004.86

Д. Добринеску: **Расчет скоростей осаждения и флюидизации для шаровидных частиц.**

На основании классических, теоретических и опытных данных по осаждению отдельных шаровидных частиц и ряда опытных данных имеющихся в специальной литературе относительно осаждения и флюидизации слоев шаровидных частиц, выводится диаграмма $f = \varphi\varphi(Ar)$ f— коэффициент трения при осаждении отдельных шарообразных частиц) устанавливается р-общее критериальное отношение в форме $ReC.A_2^n\ \Sigma^m$ (Σ — объемная фракция непрерывной фазы в слое частиц) и определяются характерные области по осаждению и флюидизации путем значений продукта.

Указывается способ применения общего установленного отношения и различных его частных форм для непосредственного исчисления скоростей осаждения (отдельных шаровидных частиц осаждения или слоев) и характерных скоростей (максимальная, промежуточная и минимальная) флюидизирования которая является однородной и стационарной.

Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967. p. 480
Д.К. 66.096.5: 66.066.7

INHALT

A. GEORGESCU und P. ALBULESCU
Absonderung der n-Paraffine, in der Dampfphase aus einer Erdölfraktion bei 170–240°C mit Hilfe der Molekularsiebe 5 A 453

F. NEUHAUS und I. TEMMER
Beiträge zur Gewinnung der dimerisierten Fettsäuren 461

GH. MANEA
Nebenprodukte der thermischen Chlorierung des Methans 466

L. CUMPĂNAŞU und M. BURNEI
Beiträge zur Gewinnung des Antimons von hoher Reihe. Vakuumdestillation des Antimons 470

O. CREANGĂ, I. CONSTANTINESCU und I. CONSTANTINESCU
Verwertung der in der organischen Chemie abfallenden Salzsäure mit Hilfe der Manganerze 476

D. DOBRINESCU
Berechnung der Sedimentations- und Fluidisierungsgeschwindigkeiten bei sphärischen Partikeln 480

S. FOGHEL
Anwendung der Methode der Produktionsplannung am Lagerbestand der Bukarester Fabrik « Anticorozivul » 486

VL. LAMBRINO und GH. FURNICA
Abtrennung der Co^{60} aus radioaktiven Lösungen mit Hilfe von Ionenaustauschern-Bentonite 491

ARBEITSSCHUTZ

M. DUMITRESCU
Elektrische Apparate mit inhörnter Explosionssicherung 494

KURZREFERATE

I. GRECU, S. BARBU
Ein neues Verfahren zur Bestimmung des p-Thio-semikarbozonbenzochinoaminoguanidins 498

R. SIMIONOVICI, H. AFTALION und F. ALBERT
Ein neues Dosageverfahrens des Produktes Trihexiphenidilchlorhydrats-Substanz und Kompretten (Romparkin) 498

L. G. ISTRĂTESCU
Spezifität des Reagenzien 2,6-dichlorphenolindophenol und Kaliumiodat gegenüber von Substanzen mit Phenol- und Enolfraktionen 499

CHRONIK

M. PETROVEANU
Anfänge der handwerklichen und industrielle Chemie in unserem Land 500

DOKUMENTATION
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 513
NEUE BÜCHER 513

A. Georgescu und P. Albulescu: **Absonderung der n-Paraffine in der Dampfphase aus einer Erdölfraktion bei 170—240°C mit Hilfe der Molekularsiebe 5 A**

Die Verfasser beschreiben die Absonderung der *n*-Paraffine $C_{10}-C_{13}$ mit einer Konzentration von > 97% g aus einer Erdölfraktion bei 170°–240°C in der Dampfphase mit Hilfe der Molekularsiebe 5 A in einer Laboranlage, Paraffine, die als Rohstoff für biologische Abbau-Waschmittel dienen. Es wird der Einfluss einiger Parameter des Absonderungsprozesses auf die Phasen eines Zyklus dargelegt.
Die Ergebnisse werden verglichen, die durch die Desorbtion bei Niederdruck und durch die Verwendung des *n*-Heptans als Desorbtionsmittel erzielt wurden, wobei die Vorteile des letztgenannten Verfahrens gegenüber anderen Desorbtionsverfahren hervorgehoben werden.

Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967, p. 453
D.K. 661, 183.6: 661.715.2: 665.634

F. Neuhaus und I. Temmer: **Beiträge zur Gewinnung der dimerisierten Fettsäuren**

Es wurden die Bedingungen zur Gewinnung der dimerisierten Fettsäuren untersucht, ausgehend von ungesättigten Fettsäuren aus Flachs in Form von Triglyzerid oder Butylester durch Polymerisation bei normalen Druck und SO_2–Katalysation bei 297–300°C und einer Durchflussmenge von 10 l SO_2/kgh. Die quantitative Bestimmung der Fraktion dimerisierter Säuren erfolgte durch Molekulardestillation im Gemisch von di- und trimerisierten Säuren in Form von Methyl- oder Butylester.

Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967, p. 461
D.K. 542.952.6: 547.294'26

Gh. Manea: **Nebenprodukte der thermischen Chlorierung des Methans**

Es werden die Nebenprodukte analysiert, die bei der Chlorierung des Methans anfallen. Ihre Konzentration wird in der Rektifikationsphase der Chloromethane, und die Veränderung der Konzentration im Verhältnis zur Veränderung der Parameter des Chlorierungsreaktors verfolgt.
Für die Absonderung der reinen Chlormethane wird ein chemisches Verfahren zur Abtrennung der Pyroliseprodukte beschrieben.

Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967, p. 466
D.K. 66.094.403: 662.69

L. Cumpănaşu und M. Burnei: **Beiträge zur Gewinnung des Antimons von hoher Reine. Vakuumdestillation des Antimons**

Um einen hohen Reinheitsgrad des Antimons in der ersten Etappe zu erzielen wurde das Verfahren der Vakuumdestillation angewandt. Das Verfahren erwies sich sowohl für die Reinigung des einheimischen Antimons, das einen grossen Grad der Verunreinigung aufweist, als auch für das importierte Antimon als wirksam.
Nach einer einzigen Destillation bei einer Temperatur von 700°C und einem Druck im Bereich von $10^{-2}-10^{-3}$mm Hg betrug der Antimonanteil über 99%. Die aufeinanderfolgende Destillation wirkt sich in spürbarer Weise auf die Reinheit aus und ist notwendig, wenn ein hoher Reinheitsgrad des Antimons angestrebt wird.

Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967, p. 470
D.K. 546.86: 66.048.5: 661.886

Ov. Creangă, Gh. I. Constantinescu und I. Constantinescu: **Verwertung der in der organischen Chemie anfallenden Salzsäure mit Hilfe der Manganerze**

Es wird die Möglichkeit der Rückgewinnung der bei den organischen Reaktionen anfallenden Salzsäure mit Hilfe der Manganerze untersucht.
Das in einer neuen Variante angewandte Weldon-Verfahren, ein Verfahren, das bisher zur Gewinnung des Chlors diente, führt zur Gewinnuung wertvoller Erzeugnisse für die Industrie (Chlorgas, Mangandioxid, Kalziumchlorid, Eisenoxyd).
Das Verfahren kann mit guten Ergebnissen in dem Falle angewandt werden, wo man über Manganerze mit Mangan in oxydischer Form verfügt und wo, infolge der hohen Kraftstrompresie nicht die Elektrolyse der Abfallsalzsäure verwendet werden kann.

Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967, p. 476
D.K. 661.419.004.46.

D. Dobrinescu: **Berechnung der Sedimentations- und Fluidisierungsgeschwindigkeiten bei sphärischen Partikeln**

Auf Grund klassischer, theoretischer und experimentaler Daten der Sedimentation sphärischer Einzelpartikel sowie auf Grund einiger experimentaler Daten der Fachliteratur in bezug auf die Sedimentation und Fluidisierung der Schichten sphärischer Partikel, werden ein Diagramm ausgearbeitet $f = \varphi(Ar)$ (f – Reibungskoeffizient der Absetzung der sphärischen Einzelpartikel), eine allgemeine Kriterienrealtion der Form $Re = C.Ar^n \Sigma^m$ (Σ – volumetrische Fraktion des kontinuierlichen Phase in einer Partikelschicht) bestimmt und die charakteristischen Zonen der Sedimentation und Fluidisierung durch den Wert des Produkts Ar. Σ^p festgelegt.
Es wird die Anwendungsweise der festgelegten allgeimenen Relation und deren verschiedenen Einzelformen dargelegt, im Hinblick auf die direkte Berechnung der Sedimentationsgeschwindigkeiten (der einzelnen oder geschichteten spärischen Partikel) und der charakteristischen Geschwindigkeiten (maximal, intermediär und minimal) der Fluidisierung, die homogen und stationär ist.

Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967, p. 480
D.K. 66.096.5: 66.066.7

SOMMAIRE

A. GEORGESCU et P. ALBULESCU

La séparation des n-paraffines en phase de vapeurs d'une fraction pétrolière de 170—240° à l'aide des tamis moléculaires 5 AW..... 453

F. NEUHAUS, I. TEMMER

Contributions à l'obtention des acides gras dimérisés 461

GH. MANEA

Produits secondaires de la chloruration thermique du gaz méthane 466

L. CUMPĂNAŞU et M. BURNEI

Contributions à l'obtention du stibium de haute puretét La distillation du stibium dans le vide 470

O. CREANGĂ, I. GH. CONSTANTINESCU et I. CONSTANTINESCU

La mise en valeur de l'acide chlorhydrique résiduel de l'industrie organique à l'aide des minerais de manganèse..... 476

D. DOBRINESCU

Le calcul des vitesses de sédimentation et de fluidisation dans le cas des particules sphériques 480

S. FOGHEL

L'application de la méthode de planification de la production par stocks à la fabrique « Anticorosivul » de Bucarest 486

VL. LAMBRINO et GH. FURNICA

La séparation du Co^{60} des solutions radioactives à l'aide des échangeurs d'ions-bentonites 491

PROTECTION DU TRAVAIL

M. DUMITRESCU

Appareils électriques dans la protection antiexplosive à fusibles intrinsèques 494

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. GRECU et S. BARBU

Une nouvelle méthode de la p-thiosemicarbazon-benzokinonenaminoguanidine 498

R. SIMIONOVICI, H. AFTALION et F. ALBERT

Une nouvelle méthode de dosage du produit chlorhydrate de trihexiphénidyl substance et comprimés (Romparkin) 498

L. ISTRĂTESCU

La spécificité des réactifs de la 2,6-Dichlorphénolindophénol et iodate de poatssium à l'égard des substances à fonction phénolyque et énolique 499

CHRONIQUE

M. PETROVANU

Les débuts des métiers et des industries chimiques dans notre pays 500

DOCUMENTATION..... 504

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 513

NOUVEAUX LIVRES 513

A. Georgescu et P. Albulescu : **La séparation des n-paraffines en phase de vapeurs d'une fraction pétrolière de 170—240°C à l'aide des tamis moléculaires 5 A**

Les auteurs décrivent la séparation des *n*-paraffines $C_{11}-C_{23}$, à concentration de 97% g, en tant que matières premières pour les détergents biodégradables, à partir d'une fraction pétrolière de 170—240°C, en phase de vapeurs, à l'aide des tamis moléculaires 5 A, dans une installation de laboratoire Après avoir indiqué l'influence de certains paramètres du processus de séparation sur les phases d'un cycle, ils comparent les résultats obtenus par desorption à faible pression avec ceux obtenus en utilisant comme agent de désorption le *n*-heptane et soulignent les avantages de cette dernière méthode par rapport à d'autres méthodes de désorption.

Rev. Chim. **18,** nr. 8, 1967, p. 453
C. D. 661.183.6 : 661.715.2 : 665.634

F. Neuhaus et I. Temmer : **Contributions à l'obtention des acides gras dimérisé**

On a étudié les conditions de l'obtention des acides gras de lin non saturés, sous forme triglycéride ou ester butylique par polimérisation, qui a lieu à pression normale, catalysé par SO_2, à 297—300°C et à un débit de 10 l de SO_2/kg.
La détermination quantitative de la fraction d'acides dimérisés s'est effectuée par distillation moléculaire du mélange d'acides dimérisés, trimérisés, sous forme d'ester méthylique ou butylique.

Rev. Chim. **18,** nr. 8, 1967, p. 461
C D. 542.952.6 : 547.294'26

Gh. Manea : **Produits secondaires de la chloruration thermique du gaz méthane**

L'auteur analyse les produits secondaires qui résultent de la chloruration du méthane. Il étudie la concentration de ceux-ci dans la phase de rectification des chloreméthanes et la modification de la concenration en fonction de la variation des paramètres du réacteur de chloruration.
Pour la séparation des chloreméthanes purs on décrit un procédé chimique pour l'élimination des produits de pyrolyse.

Rev. Chim. **18,** nr. 8, 1967, p. 466
C.D. 66.094.403 : 662.69

L Cumpănaşu et M. Burnei : **Contributions à l'obtention du stibium de haute pureté. La distillation du stibium dans le vide.**

Pour la purification avancée du stibium dans la première étape, on a utilisé le procédé de la distillation dans le vide. La méthode s'est avérée efficace autant pour la purification du stibium indigène qui avait une teneur élevée en impuretés que pour le stibium importé.
Après une seule distillation effectuée à une température de 700°C et des pressions dans le domaine $10^{-2}-10^{-3}$ mm Hg, la teneur du stibium a représenté plus de 99% L'application successive des distillation a un effet sensible sur la pureté, étant de ce fait nécessaire lorsqu'on recherche l'obtention d'un stibium très pur.

Rev. Chim. **18,** nr. 8, 1967, p. 470
C.D. 546.86 : 66.048.5 : 661.886

O. Creangă, Gh. I. Constantinescu, I. Constantinescu : **La mise en valeur de l'acide chlorhydrique résiduel de l'industrie organique à l'aide de minerais de manganèse**

On étudie la possibilité de récuperer l'acide chlorhydrique résiduel, résulté des réactions organiques à l'aide des minerais de manganèse.
L'application du procédé Weldon (procédé utilisé auparavant pour l'obtention du chlore), selon une nouvelle variante, conduit, dans des conditions technologiques nouvelles déterminées, à l'obtention de certains produits de valeur pour l'industrie (chlore gazeux, bioxide de manganèse, chlorure de calcium, oxide ferrique).
Le procédé est applicable avec de bons résultats, là où il existe des minerais de manganèse, avec le manganèse sous forme oxidique et où on ne peut pas utiliser l'électrolyse de la solution d'acide chlorhydrique résiduel, à cause du prix élevé de l'énergie électrique.

Rev. Chim. **18,** nr. 8, 1967, p. 476
C.D. 661.419.004.46

D. Dobrinescu **Le calcul des vitesses de sédimentation et de fluidisation dans le cas des particules sphériques**

Sur la base des données classiques, théoriques et expérimentales sur la sédimentation des particules sphériques individuelles et des donnée expérimentales fournies par la littérature de spécialité au sujet de la sédimentation et de la fluidisation des couches de particules sphériques, on construit un diagramme $f = \varphi(A_r)$ (f — coefficient de friction à la sédimentation des particules sphériques individuelles), on établit une relation criterielle générale de la forme $Re = C.A_r n \Sigma^m$(Σ — fraction volumétrique de la phase continue dans une couche de particules) et on définit les régions caractéristiques de sédimentation et de fluidisation par les valeurs du produit $A_r \Sigma^p$.
On indique le mode d'application de la relation générale établie et de ses différentes formes particulières, pour la calculation directe des vitesses de sédimentation (des particules sphériques individuelles ou en couche) et des vitesses caractéristiques (maximum, intermédiaire et minimum) de la fluidisation qui est homogène et stationnaire.

Rev. Chim. **18,** nr. 8, 1967, p. 480
C.D. 66.096.5 : 66.066.7

A. Georgescu şi P. Albulescu

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

SEPARAREA *n*-PARAFINELOR ÎN FAZĂ DE VAPORI, DINTR-O FRACŢIUNE PETROLIERĂ 170—240°C, CU AJUTORUL SITELOR MOLECULARE 5 Å

Creşterea consumului de detergenţi pe plan mondial a determinat, datorită efectelor dăunătoare ale detergenţilor clasici asupra apelor curgătoare, obţinerea unor detergenţi biodegradabili a căror biodegradabilitate să fie mai mare de 80%.

Printre materiile prime care stau la baza obţinerii detergenţilor biodegradabili, în afara α-olefinelor, se numără şi *n*-parafinele C_{10}—C_{13} separate cu ajutorul sitelor moleculare 5 Å din fracţiunile petroliere corespunzătoare [1].

Prin clorurarea *n*-parafinelor la monoclorparafine şi dehidroclorurare se obţin α-olefine. Ele se utilizează la alchilarea benzenului pentru obţinerea alchilbenzenilor liniari. O altă cale de obţinere a alchilbenzenilor liniari o constituie alchilarea directă a nucleului benzenic cu monoclorparafine. Prin sulfonarea alchilbenzenilor liniari se obţin alchilbenzeni sulfonaţi liniari, detergenţi uşor biodegradabili.

Un procedeu mai nou de obţinere a unor detergenţi biodegradabili îl constituie sulfoxidarea *n*-parafinelor, care permite obţinerea alchilsulfonaţilor de sodiu liniari.

n-Parafinele, în afara utilizării lor ca materii prime pentru detergenţi biodegradabili, se mai utilizează la obţinerea alcoolilor secundari liniari, a *n*-parafinelor puternic clorurate folosite drept agenţi de plastifiere pentru PVC şi a altor produse care asigură extinderea continuă a producţiei actuale de *n*-parafine.

Separarea *n*-parafinelor cu ajutorul sitelor moleculare 5 Å se bazează pe principiul adsorbţiei selective. *n*-Parafinele, care au moleculele cu un diametru critic de aproximativ 4,9 Å, sînt adsorbite în cavităţile reţelei cristaline ale sitei moleculare de 5 Å, în timp ce moleculele cu un diametru critic mai mare nu sînt adsorbite. O dată cu creşterea lungimii catenei, se produc o adsorbţie mai puternică a *n*-parafinelor şi o scădere a vitezei de adsorbţie, prin cavităţile sitei moleculare, datorită mobilităţii lor mai mici [2, 3].

Creşterea temperaturii micşorează cantitatea *n*-parafinelor adsorbite pe sitele moleculare. Spre deosebire de alţi sorbanţi, sitele moleculare prezintă însă proprietatea de a adsorbi *n*-parafine într-o proporţie relativ mare, chiar la temperaturi mai mari de 300°C (fig. 1) [4].

După cum reiese din figura 1, creşterea presiunii acţionează favorabil asupra măririi capacităţii de adsorbţie a sitei moleculare, efectul fiind mai sensibil în cazul adsorbţiei *n*-parafinelor cu masă moleculară mai mică.

Separările *n*-parafinelor cu site moleculare se pot realiza în mod uzual pînă la lungimi ale catenelor de 18 atomi de carbon, însă, în literatura de specialitate, s-au semnalat separări, la scară de laborator, şi ale *n*-parafinelor din domeniul C_{22}—C_{32} [5]. De asemenea, în literatura de specialitate există numeroase date şi ipoteze asupra mecanismului de adsorbţie pe site moleculare [6—18], însă numărul lucrărilor publicate privind aspectele tehnologice ale separării *n*-parafinelor este mic.

În afara lucrărilor în care sînt redate unele aspecte generale ale separării *n*-parafinelor [4, 9, 10, 19—28] şi un număr relativ mare de brevete, au fost publicate numai cîteva lucrări care prezintă date tehnologice de laborator, axate mai ales pe separarea *n*-parafinelor cu catenă scurtă [17, 28—32].

1. Procedee de separare a *n*-parafinelor

În funcţie de temperatura de lucru separarea *n*-parafinelor se poate realiza în fază lichidă sau în fază de vapori. Cu toate că au fost realizate industrial ambele procedee, se apreciază că separarea *n*-parafinelor în fază de vapori ar prezenta o serie de avantaje faţă de procedeul separării în fază lichidă.

Indiferent de procedeul aplicat, separarea *n*-parafinelor cu site moleculare cuprinde trei faze distincte:

a) Faza de adsorbţie, în care amestecul supus separării este trecut prin coloana de adsorbţie, pînă la saturarea dinamică a stratului de site moleculare cu *n*-parafinele adsorbite.

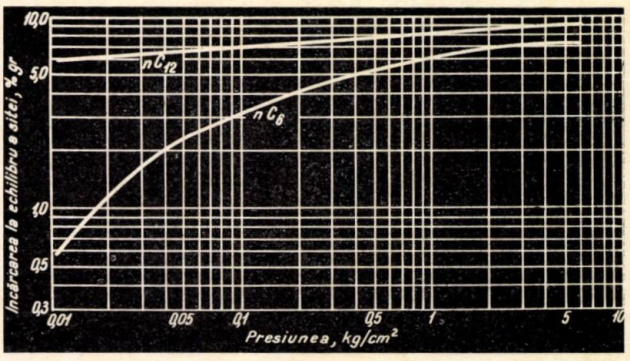


Fig. 1. Izoterma de adsorbţie la temperatura de 314°C a *n*-hexanului şi *n*-dodecanului pe site moleculare 5 Å.

b) Faza de purjare, în care hidrocarburile neadsorbite sînt purjate din spațiile goale dintre granulele și din macrocavitățile sitei moleculare, cu ajutorul unui gaz de purjare.

c) Faza de desorbție în care se desorb *n*-parafinele.

Separarea în fază lichidă a *n*-parafinelor prezintă avantajul unei capacități de adsorbție mari a sitei moleculare pentru *n*-parafine, deoarece se lucrează la temperaturi mai mici de 100°C. Condițiile severe impuse materiilor prime în ceea ce privește conținutul de impurități cu sulf, azot și oxigen, care trebuie să aibă valori foarte mici, recuperarea *n*-parafinelor din materia primă doar în proporție de 90% gr. și o puritate a *n*-parafinelor desorbite mai mică decît în cazul separării în fază de vapori reprezintă principalele dezavantaje ale acestui procedeu [27].

Stabilitatea îndelungată a sitelor moleculare la temperaturi ridicate, precum și capacitatea lor de adsorbție destul de mare (fig. 1) au permis realizarea separării *n*-parafinelor în fază de vapori pînă la temperaturi de 350°C.

Separarea *n*-parafinelor în fază de vapori prezintă avantajul obținerii unor *n*-parafine cu o puritate mai mare, deoarece cantitatea compușilor izomerici și ciclici neadsorbiți care trebuie îndepărtată din macrocavitățile sitei moleculare și din spațiul liber dintre granule înaintea fazei de desorbție este considerabil mai mică decît în cazul cînd separarea se face în fază lichidă. De asemenea mai prezintă următoarele avantaje: viteze de desorbție mari; recuperări bune ale *n*-parafinelor din materia primă (>97% gr.), ca produse de înaltă puritate; prelucrarea unei materii prime în care domeniul de impurități admis este mai larg. În literatura de specialitate se menționează că sulful poate fi admis pînă la o concentrație de 300 p.p.m., apa pînă la saturație, iar olefinele pînă la 1% [26], ceea ce este foarte important din punct de vedere economic, deoarece o purificare avansată a materiei prime mărește sensibil prețul de cost al *n*-parafinelor obținute.

Dezavantajul unei capacități de adsorbție mai mici decît în cazul separării în fază lichidă este compensat de valorile mari ale vitezelor de adsorbție și desorbție, ceea ce permite obținerea unor cicluri scurte, astfel încît productivitatea unei instalații de separare a *n*-parafinelor în fază de vapori să nu fie mai mică decît a unei instalații în care separarea se realizează în fază lichidă.

Prima instalație industrială pentru separarea *n*-parafinelor dintr-un amestec de hidrocarburi a intrat în funcțiune la rafinăria din Silsbee, Texas, S.U.A., pe baza procedeului Isosiv, al firmei Union Carbide, în care separarea se realizează în fază de vapori [22].

De asemenea au mai fost realizate alte trei procedee de separare a *n*-parafinelor: procedeul Molex al firmei U.O.P., de adsorbție în fază lichidă [27], și procedeele T.S.F., ale firmei Texaco Inc. [4] și B.P. al firmei British Petroleum [19], ambele cu adsorbție în fază de vapori. Spre deosebire de procedeul Isosiv, în care desorbția se realizează la presiune scăzută, desorbția *n*-parafinelor în procedeele T.S.F., B.P. și Molex se realizează cu un desorbant adsorbabil care dislocuiește *n*-parafinele adsorbite și care, în timpul fazei următoare de adsorbție, este, la rîndul său, dislocuit de *n*-parafinele care se adsorb.

În literatura de specialitate mai este menționat și un alt procedeu, procedeul Esso, în care desorbția se realizează cu ajutorul amoniacului.

În procedeele de separare a *n*-parafinelor în fază de vapori, viteza de desorbție a *n*-parafinelor este relativ mică față de viteza de adsorbție. De aceea, durata fazei de desorbție este factorul esențial care stabilește durata unui ciclu al procesului. Ținînd seamă de caracteristicile adsorbției pe site moleculare, arătate sumar la începutul articolului, desorbția *n*-parafinelor se poate face prin patru metode.

a. Desorbția termică

Aceasta se realizează prin creșterea temperaturii stratului de site moleculare, care are ca efect micșorarea cantității de *n*-parafine adsorbite. Datorită faptului că temperatura impusă este limitată de stabilitatea termică a materiei prime, pentru a nu se produce reacții de cracare, precum și dificultăților pe care le prezintă încălzirea și răcirea stratului de site moleculare, care au o conductivitate termică scăzută, acest procedeu este relativ ineficient, cu durate mari ale fazelor ciclurilor.

b. Desorbția prin micșorarea presiunii parțiale a *n*-parafinelor adsorbite

Prin micșorarea presiunii încărcarea sitelor moleculare este redusă continuu, pentru menținerea echilibrului între *n*-parafinele adsorbite și cele conținute în spațiul liber din adsorber și dintre granule.

După cum reiese din figura 1, scăderea presiunii are un efect redus asupra desorbției *n*-parafinelor cu masă moleculară mai mare, fiind mult mai eficientă în cazul desorbției *n*-parafinelor cu masă moleculară mai mică, cînd se obțin viteze de desorbție relativ mari [29, 33]. În afară de aceasta, în cazul unor cicluri scurte, scăderea bruscă a presiunii în faza de desorbție poate produce o uzură mecanică a sitelor moleculare din coloana de adsorbție.

Purjarea patului de sită moleculară cu un gaz neadsorbabil (de exemplu N_2) are un efect asemănător cu micșorarea presiunii, deoarece prin antrenarea continuă a *n*-parafinelor din spațiul înconjurător al sitelor moleculare, pentru menținerea echilibrului, *n*-parafinele desorbite se desorb continuu. În general, această metodă de desorbție duce la obținerea unor viteze mici de desorbție chiar și în cazul desorbției *n*-parafinelor cu masă moleculară mică [29, 33].

Folosirea combinată a micșorării presiunii cu purjarea cu un gaz neadsorbabil permite obținerea unor viteze de desorbție mai mari, dar această metodă este mai eficientă în cazul desorbției *n*-parafinelor C_5-C_7.

Necesitatea recuperării *n*-parafinelor desorbite din gazul de purjare, care trebuie să conțină o cantitate foarte mică de *n*-parafine, pentru a putea fi recirculat, reprezintă dezavantajul principal al metodei.

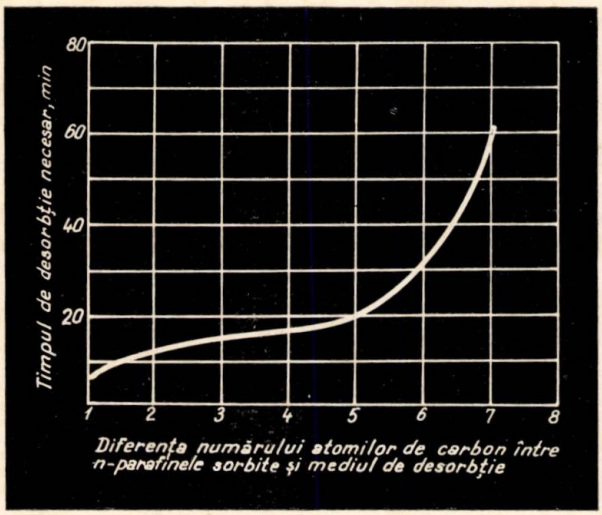


Fig. 2. Influența mediului de desorbție asupra timpului de desorbție.

c. Desorbția cu un agent de desorbție mai puternic adsorbabil decît *n*-parafinele care trebuie desorbite

Folosirea unor substanțe care se adsorb mai puternic decît *n*-parafinele reținute în sitele moleculare, cum sînt substanțele polare, ca NH_3, H_2S, CO_2 sau *n*-parafine cu masă moleculară mai mare decît *n*-parafinele care trebuie desorbite, permite obținerea celor mai mari viteze de desorbție.

Dezavantajul principal al acestei metode îl constituie eficiența slabă a etapei următoare de adsorbție, cînd *n*-parafinele din materia primă dislocuiesc mai greu agentul de desorbție, cu viteze mici, ceea ce contribuie la mărirea duratei fazei de adsorbție.

d. Desorbția cu un agent de desorbție adsorbabil, mai puțin puternic decît *n*-parafinele care trebuie desorbite

Utilizînd ca agent de desorbție *n*-parafine cu masă moleculară mai mică decît *n*-parafinele reținute în sita moleculară, se realizează cea mai convenabilă metodă de desorbție, atît în ceea ce privește valoarea mărită a vitezei de desorbție cît și separarea din agentul de desorbție a *n*-parafinelor desorbite, pentru recircularea acestuia.

Viteza de desorbție mărită obținută este efectul a două acțiuni simultane ale agentului de desorbție asupra *n*-parafinelor care trebuie desorbite, și anume:

— Acțiunea de antrenare a *n*-parafinelor din spațiul înconjurător al granulelor de site moleculare, deplasînd echilibrul dintre *n*-parafinele din cavitățile sitei moleculare și cele din mediul înconjurător granulelor de sorbant, în sensul desorbției.

— Acțiunea de dislocuire a *n*-parafinelor adsorbite cu *n*-parafina cu masă moleculară mai mică, care, fiind în exces mare, tinde să se adsoarbă pe sita moleculară, înlocuind *n*-parafinele cu masă moleculară mai mare.

Separarea *n*-parafinelor desorbite se realizează ușor prin distilare fracționată, datorită diferenței relativ mari dintre punctul de fierbere al *n*-parafinei folosite ca agent de desorbție și intervalul de fierbere al *n*-parafinelor desorbite.

În etapa următoare de adsorbție, *n*-parafina cu masă moleculară mai mică este desorbită de *n*-parafinele din materia primă, care se adsorb mai puternic.

Separarea se realizează în condițiile unui ciclu izoterm. Mărirea temperaturii de lucru pînă la limitele impuse de apariția fenomenelor de cracare favorizează obținerea unor viteze de desorbție mai mari.

Folosirea unor presiuni în faza de desorbție mai mari decît în faza de adsorbție favorizează obținerea unor viteze mai mari de desorbție, deoarece, așa cum reiese din figura 1, presiunea ridicată favorizează adsorbția *n*-parafinelor cu masă moleculară mică.

Alegerea mediului de desorbție este condiționată de doi factori cu acțiune contrarie. Folosirea unei *n*-parafine cu masă moleculară apropiată de cea a *n*-parafinelor care trebuie desorbite favorizează obținerea unor viteze mari de desorbție, printr-o dislocuire mai rapidă, dar mărește dificultățile de separare prin fracționarea *n*-parafinelor desorbite de agentul de desorbție. Folosind o *n*-parafină cu masă moleculară mică, al cărei punct de fierbere este suficient de depărtat de cel al *n*-parafinelor care trebuie desorbite, putîndu-se separa ușor prin distilare, se obține o viteză de desorbție mai mică, deoarece afinitatea sitelor moleculare pentru *n*-parafine scade o dată cu micșorarea lungimii catenei. În figura 2 [4] este redată influența mediului de desorbție asupra timpului necesar pentru desorbție.

Alegerea mediului de desorbție se face ținînd seamă de cele două aspecte.

2. Partea experimentală

În această lucrare, autorii și-au propus să studieze unele aspecte ale separării *n*-parafinelor C_{10}—C_{13}, în fază de vapori, în regim izoterm, dintr-o fracțiune petrolieră 170—240°C, pe o instalație de laborator, la presiune atmosferică, precum și influența unor parametri tehnologici asupra procesului de separare. În urma analizării eficienței metodelor de desorbție, pentru experimentare s-au ales numai metodele de desorbție la presiune scăzută, în curent de azot și desorbție cu *n*-heptan.

Experimentările au fost efectuate pe o instalație de sticlă, în regim izoterm, prin termostatarea coloanei de adsorbție cu ajutorul vaporilor unei substanțe pure. Schema instalației este redată în figura 3.

Coloana de adsorbție *A* este formată dintr-o țeavă de sticlă, lungă de 1 000 mm, prevăzută cu o manta pentru încălzire cu vapori, care are la partea superioară un sistem de condensare cu refrigerent *H*, iar la partea inferioară, un fierbător *B*, prevăzut cu termometru și încălzire electrică reglabilă. Coloana de adsorbție este prevăzută prin centru, longitudinal, cu o capilară de sticlă în care sînt montate două termocupluri Fe-Co, *J*, care pot fi deplasate de-a lungul axei coloanei pentru verificarea temperaturii patului de sită moleculară, aceasta fiind înregistrată la un potențiometru electronic *K*. Diferența de temperatură înregistrată între indicațiile celor două termocupluri montate la extremitățile patului de sită moleculară a fost de 2°C. Coloana s-a încărcat cu site moleculare Linde 5Å, activate, sub formă de granule cilindrice cu diametrul de 1,6 mm și

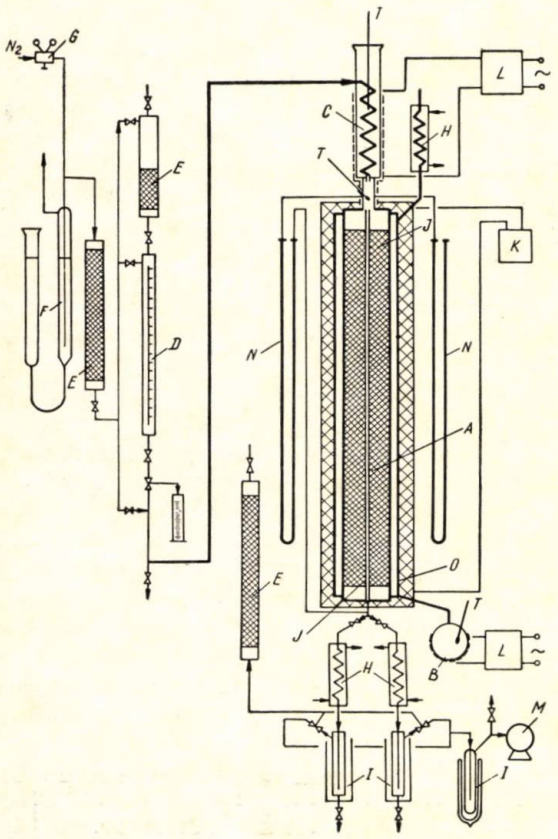


Fig. 3. Schema instalației de laborator pentru separarea *n*-parafinelor în fază de vapori, cu ajutorul sitelor moleculare 5 Å:
A — coloană de adsorbție; *B* — fierbător; *C* — vaporizator; *D* — vas de dozare; *E* — coloane de uscare umplute cu sită moleculară activată; *F* — regulator de presiune cu mercur; *G* — reductor de presiune; *H* — refrigerente cu apă; *I* — trape de răcire cu zăpadă carbonică; *J* — termocupluri; *K* — potențiometru electronic; *L* — autotransformatoare; *M* — pompă de vid; *N* — manometre diferențiale cu mercur; *O* — izolație din vată de sticlă.

lungimea de 3—4 mm. Înălțimea patului de sită moleculară a fost de 850 mm. Vaporizarea amestecului de alimentare se realizează în vaporizatorul *C*, care conține, în spațiul dintre serpentină și manta, dietilftalat (p. f. = 298°C). Încălzirea vaporizatorului se face electric. Porțiunea de trecere dintre vaporizator și coloană este prevăzută cu termometru și încălzire electrică reglabilă, pentru a se evita condensarea vaporilor de materie primă sau micșorarea temperaturii lor.

Alimentarea cu materie primă a coloanei și reglarea debitului se fac din vasul de dozare *D*, divizat în 0,2 cm³, prevăzut cu un sistem de robinete care permite o reglare prealabilă a debitului dorit. Pomparea lichidului din vasul de dozare se face cu azot chimic pur, uscat în uscătorul *E*, umplut cu site moleculare 4Å, a cărui presiune este menținută constantă cu ajutorul regulatorului de presiune cu mercur *F*. Acest sistem de alimentare a asigurat menținerea constantă a debitului cu o variație maximă de ± 0,5 cm³/min.

La baza coloanei de adsorbție sînt prevăzute două sisteme de condensare și răcire a vaporilor care ies din coloană, unul pentru fazele de adsorbție și purjare, și altul pentru faza de desorbție, pentru a nu contamina *n*-parafinele desorbite cu produse izomerice sau ciclice.

Fiecare sistem de condensare și răcire este format dintr-un refrigerent cu serpentină prin care circulă apă *H* și o trapă de răcire cu robinet, montată într-un vas cu pereți dubli, pentru micșorarea pierderilor de zăpadă carbonică folosită pentru răcire.

Realizarea desorbției la presiune scăzută s-a făcut cu ajutorul pompei de vacuum *M*, al cărei ulei a fost protejat de către un vas de răcire.

Debitul de azot folosit pentru purjare a fost determinat cu un contor umed de gaze situat după trapa de răcire *I* a sistemului de adsorbție.

Toate aerisirile instalației sînt în legătură cu o coloană umplută cu sită moleculară 4Å, activată, pentru a nu permite accesul urmelor de umiditate în coloana de adsorbție. Coloana este prevăzută cu două manometre cu mercur *N*, care măsoară căderea de presiune și presiunea statică la baza coloanei de adsorbție. Pentru micșorarea pierderilor de căldură, coloana de adsorbție este prevăzută cu o manta cilindrică din tablă umplută cu vată de sticlă *O*.

Toate experimentările au fost efectuate la temperatura de 284°C, prin termostatarea coloanei cu vapori de dimetilftalat (p. f.=284°C). În timpul adsorbției, în cazul experimentărilor în care desorbția se realizează la presiune scăzută, în curent de azot, se produce o creștere a temperaturii în stratul de adsorbant în care are loc adsorbția, datorită efectului exotermic al adsorbției *n*-parafinelor pe sitele moleculare.

Acest efect termic a fost folosit pentru stabilirea saturării coloanei cu *n*-parafine, prin indicația termocuplului situat la baza coloanei de adsorbție. Montarea unui contact pe scala potențiometrului electronic, conectat într-un circuit cu un releu de timp tranzistorizat și o sonerie, a permis stabilirea cu precizie a momentului saturării coloanei, prin semnalele scurte ale soneriei. Acest efect exotermic nu se mai produce în cazul adsorbției cînd coloana a fost saturată cu *n*-heptan, deoarece este practic anihilat de efectul endotermic al dislocuirii (desorbției) moleculelor de *n*-heptan de către *n*-parafinele din materia primă. Toate cele trei faze ale procesului au avut același sens de curgere.

Efluentul de la baza coloanei a fost colectat în eprubete gradate, notîndu-se timpul la care a fost culeasă proba. Purjarea s-a făcut cu azot pur timp de 2—3 min prin același circuit ca la adsorbție.

Tabela 1

CARACTERISTICILE FRACȚIUNII PETROLIERE 170—240°C

Nr. crt.	Determinarea	Valoare
1	Densitate, d_4^{20}	0,7902
2	Temperatură de congelare, °C	—54
3	Aciditate minerală	lipsă
4	Sulf, p.p.m.	3,0
5	Cifră de brom, %	0,4
6	Aciditate organică, mg KOH/100 g	0,28
7	Indice de refracție, n_D^{20}	1,4409

Tabela 2

COMPOZIȚIA FRACȚIUNII PETROLIERE 170—240°C

Nr. crt.	Tipul hidrocarburii	% gr.
1	Izoparafine-cicloparafine	55,95
2	Aromatice	14,00
3	Olefine	0,00
4	*n*-Parafine:	
	C_8	0,28
	C_9	1,42
	C_{10}	6,75
	C_{11}	8,90
	C_{12}	7,50
	C_{13}	4,20
	C_{14}	1,00
		30,05

În cazul desorbției la presiune scăzută, în curent de azot, presiunea de desorbție dorită s-a realizat închizînd sau deschizînd robinetul de admisie al azotului de la partea inferioară a vasului de dozare a materiei prime. Dozarea debitului de *n*-heptan la desorbție s-a făcut utilizînd vasul de dozare a materiei prime.

După faza de desorbție cu *n*-heptan s-a purjat coloana de adsorbție timp de 15 s cu azot, cu aceeași viteză volumară ca la purjare.

Amestecul de hidrocarburi supus separării a fost o fracțiune de petrol lampant, hidrofinată, cu limitele de distilare 170—240°C. Caracteristicile acestei fracțiuni de petrol lampant sînt redate în tabela 1, iar compoziția pe clase de hidrocarburi în tabela 2.

Heptanul folosit pentru desorbția *n*-parafinelor a avut o puritate $> 99\%$, determinată prin analiză cromatografică.

Analiza probelor s-a efectuat cromatografic, cu un cromatograf cu temperatură programată.

Analiza refractometrică a probelor culese în timpul experimentărilor, în care desorbția s-a realizat la presiune scăzută în curent de azot, a permis un control analitic al probelor de denormalizat și de desorbit cu o eroare mai mică de 3%.

3. Rezultatele experimentale și discutarea lor

Prin reprezentarea grafică a variației concentrației efluentului la ieșirea din coloana de site moleculare, în funcție de volumul de efluent colectat, în cazul adsorbției, se obține o curbă în formă de *S*, caracterizată printr-o concentrație scăzută și constantă de *n*-parafine pînă la punctul de străpungere, după care concentrația *n*-parafinelor crește repede pînă la valoarea concentrației din materia primă de alimentare, cînd s-a realizat saturarea coloanei de adsorbție, în condiții dinamice.

Această curbă, cunoscută sub numele de « curbă de trecere » sau « curbă de străpungere », a fost utilizată pentru studiul fazei de adsorbție.

Cantitatea de *n*-parafine reținute pînă la punctul de străpungere este dependentă de viteza de trecere prin coloană a amestecului supus separării, deci de viteza de trecere a *n*-parafinelor prin stratul de site moleculare.

Mărirea debitului de alimentare micșorează difuziunea externă a *n*-parafinelor spre cavitățile sitelor moleculare, prin creșterea numărului ciocnirilor moleculelor de *n*-parafine cu alte molecule, respectiv micșorarea timpului de staționare în jurul unei cavități, care este necesar pentru orientarea moleculelor. De aceea, mărirea vitezei de trecere prin coloană provoacă mărirea lungimii zonei de transfer de masă și micșorarea cantității de *n*-parafine reținute pînă la punctul de străpungere.

În figura 4 sînt reprezentate curbele de străpungere, la diferite viteze de trecere prin coloană, pentru experiențele în care desorbția s-a realizat la presiune scăzută, în curent de azot, cînd a fost posibilă evaluarea concentrației, în funcție de indicele de refracție. Deoarece într-un proces industrial faza de adsorbție este considerată încheiată în momentul cînd concentrația *n*-parafinelor din efluent a început să crească, cantitatea *n*-parafinelor reținute pînă la punctul de străpungere sau volumul efluentului denormalizat reprezintă parametrul care caracterizează faza de adsorbție.

După cum reiese din figura 5, creșterea vitezei volumare de alimentare de la 0,720 la 3,48 $m^3/m^3 \cdot h$

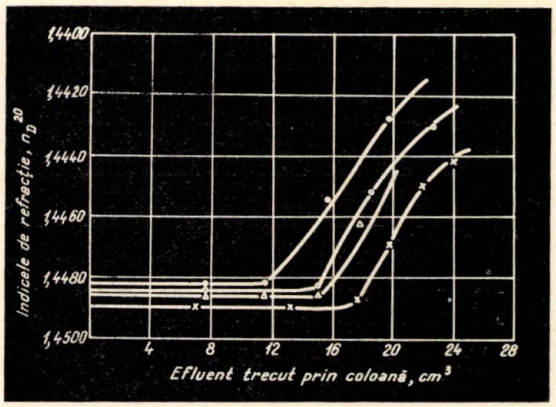


Fig. 4. Curbele de străpungere ale fracțiunii petroliere 170—240°C, la diverse viteze de trecere prin coloană: x — 0,720 $m^3/m^3.h$; Δ — 1,680 $m^3/m^3.h$; o — 1,920 $m^3/m^3.h$; • — 3,480 $m^3/m^3.h$.

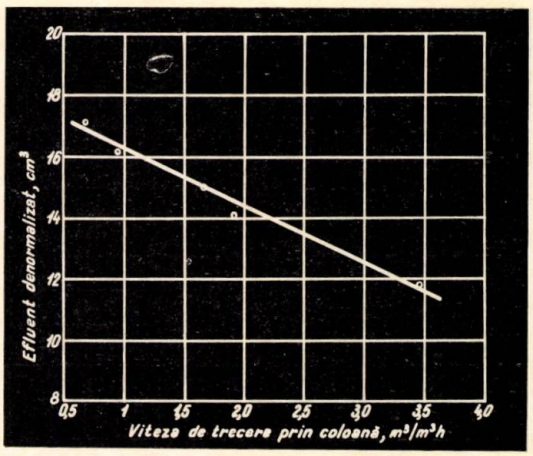


Fig. 5. Influența vitezei de trecere, în timpul adsorbției, asupra volumului de efluent denormalizat.

provoacă o scădere a volumului de efluent denormalizat de 30%, ceea ce demonstrează că în cazul separării *n*-parafinelor cu desorbție la presiune scăzută, în curent de azot este posibilă realizarea unor viteze mari de alimentare în timpul fazei de adsorbție. Totuși nu se recomandă folosirea unor viteze de alimentare mai mari de 1,680 $m^3/m^3 \cdot h$, deoarece se produce o epuizare mai slabă în *n*-parafine a efluentului.

Caracteristicile efluentului denormalizat, la o viteză de trecere de 1,68 $m^3/m^3 \cdot h$, prin coloana de adsorbție, sînt redate în tabela 3.

Tabela 3

CARACTERISTICILE EFLUENTULUI DENORMALIZAT

Nr. crt.	Denumire	Valoare
1	Compoziția, % gr.	izo * - *n*-
	C_8	0,6 urme
	C_9	1,1 0,3
	C_{10}	8,6 0,9
	C_{11}	26,6 1,5
	C_{12}	23,8 1,3
	C_{13}	27,3 0,1
	C_{14}	6,7 urme
	C_{15}	1,2 —
2	Total hidrocarburi «izo» *	95,9
3	Total *n*-parafine	4,1
4	Indice de refracție, n_D^{22}	1,4487
5	Densitate, d_4^{20}	0,8072
6	Punct de congelare, °C	—100, fluid**

* Hidrocarburile izo reprezintă hidrocarburile izoparafinice, ciclo-parafinice și aromatice.

** Aparatura folosită nu a permis realizarea unor temperaturi mai scăzute.

Din compararea datelor din tabelele 1 și 3 se observă că, în urma procesului de denormalizare, scăderea punctului de congelare a efluentului este de aproximativ 50°C, ceea ce permite folosirea lui drept combustibil la temperaturi foarte scăzute.

În cazul experiențelor în care desorbția s-a realizat cu *n*-heptan, nu a mai fost posibilă reprezentarea curbelor de străpungere, deoarece indicele de refracție al efluentului a fost afectat de *n*-heptanul dislocuit de *n*-parafinele care se adsorbeau.

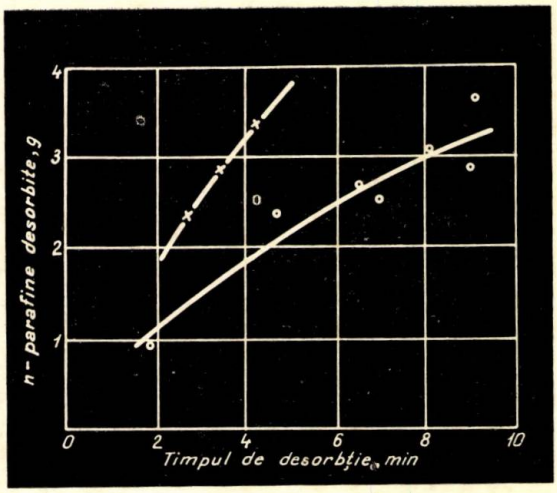


Fig. 6. Influența vitezei volumare a *n*-heptanului asupra vitezei de desorbție:

x — 2,80 $m^3/m^3.h$; o — 1,68 m^3/m^3. h.

Determinările de concentrație efectuate cromatografic pentru întregul volum de efluent denormalizat au arătat, că la aceleași viteze de trecere, de 1,68 $m^3/m^3 \cdot h$, concentrația *n*-parafinelor a fost de 8%, adică de două ori mai mare decît în cazul experiențelor în care desorbția s-a realizat la presiune scăzută, în curent de azot. Explicația acestei concentrații mari în efluent constă în faptul că, în timpul adsorbției, *n*-parafinele din materia primă nu găsesc cavitățile sitei moleculare libere, ci ocupate de molecule de *n*-heptan, de la faza anterioară de desorbție care trebuie dislocuite. Rezistențele difuzionale care apar în acest caz micșorează viteza de adsorbție a *n*-parafinelor din materia primă.

Obținerea unei epuizări avansate în *n*-parafine a efluentului se realizează la viteze mai mici de alimentare, situate în jurul valorii de 1 $m^3/m^3 \cdot h$.

În ambele cazuri purjarea a fost efectuată cu azot, timp de 2—3 min, cu viteze volumare cuprinse între 240 și 360 $m^3/m^3 \cdot h$. O purjare mai îndelungată și cu viteze volumare mai mari a dus la micșorarea cantității *n*-parafinelor recuperate în desorbit.

În cazul desorbției la presiune scăzută, în curent de azot, nu s-a observat o influență sensibilă a presiunii de desorbție, în domeniul 50—150 mm Hg, asupra vitezei de desorbție. Curba de desorbție a *n*-parafinelor desorbite este redată în figura 7, iar în tabela 4 este indicată compoziția *n*-parafinelor desorbite la presiune scăzută, comparativ cu cele desorbite cu *n*-C_7.

Tabela 4

COMPOZIȚIA *n*-PARAFINELOR DESORBITE

Procedeul de desorbție	Compoziția, % gr.											
	C_9		C_{10}		C_{11}		C_{12}		C_{13}		C_{14}	
	izo-	*n*-	izo-	*n*-	izo-	*n*-	izo-	*n*-	izo-	*n*-	izo-	*n*-
Desorbția la presiunea scăzută	—	2,00	0,33	17,64	0,59	32,56	0,68	32,54	0,76	11,28	—	1,62
Desorbția cu *n*-C_7	0,07	3,85	1,42	15,22	0,16	30,90	0,35	30,82	0,26	14,20	—	2,75

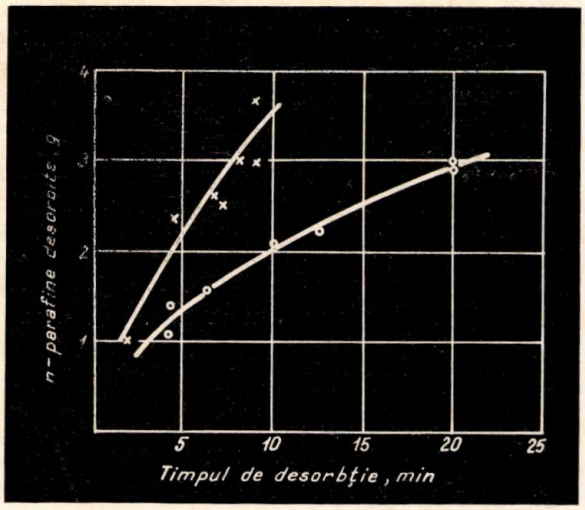


Fig. 7. Influența agentului de desorbție asupra vitezei de desorbție:

x — *n*-heptan, V_v = 1,68 m³/m³. h; o — azot la presiunea de 50 mm Hg.

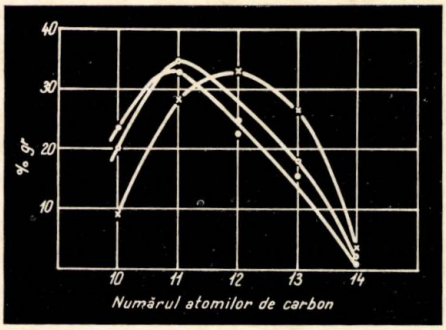


Fig. 9. Distribuția procentuală a concentrației *n*-parafinelor desorbite în timpul desorbției; desorbție cu *n*-heptan, la viteza volumară de 2,8 m³/m³. h:

● —2 min 52 s; o—3 min 30 s: x—4 min.

Folosirea *n*-heptanului ca agent de desorbție mărește viteza de desorbție în mod substanțial. Timpul necesar pentru desorbția *n*-parafinelor cu *n*-heptan este de două ori mai mic decît în cazul desorbției la presiune scăzută (fig. 7).

Viteza de desorbție cu *n*-heptan este condiționată și de viteza de trecere prin coloană a mediului de desorbție, crescînd o dată cu aceasta. Din observarea curbelor de desorbție din figura 6, se constată că mărirea vitezei volumare, în fază lichidă, a agentului de desorbție, cu aproximativ 60%, a micșorat de aproape două ori timpul de desorbție. Aceeași influență, dar pentru o fracțiune de petrol de 170—260°C, este redată în figura 8 [4].

În condițiile folosite la experimentări, aceste rezultate sînt diferite de cele obținute de Galici și colaboratorii [32], care au arătat că mărirea vitezei de trecere a agentului de desorbție nu influențează viteza de desorbție, în cazul desorbției *n*-nonanului cu *n*-hexan.

Mărirea vitezei de trecere a agentului de desorbție favorizează obținerea unor viteze mărite de desorbție, însă ea este condiționată de considerentele economice privind recuperarea prin distilare fracționată și recircularea agentului de desorbție.

Viteza de desorbție poate fi îmbunătățită și prin alegerea sensului de curgere a agentului de desorbție.

În timpul adsorbției, datorită afinității diferențiate a sitelor moleculare față de *n*-parafine, care descrește o dată cu micșorarea lungimii catenei, se produce un fenomen de cromatografiere a *n*-parafinelor pe coloana de adsorbție. La sfîrșitul fazei

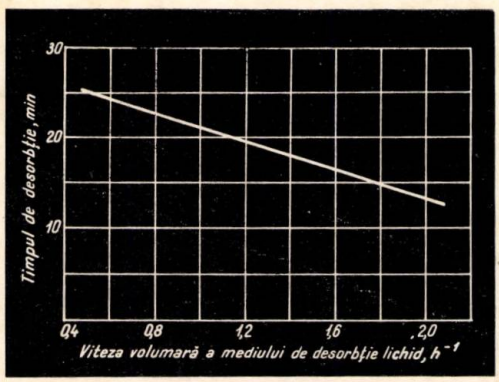


Fig. 8. Influența vitezei volumare a agentului de desorbție *n*-heptan, în fază lichidă, asupra timpului de desorbție.

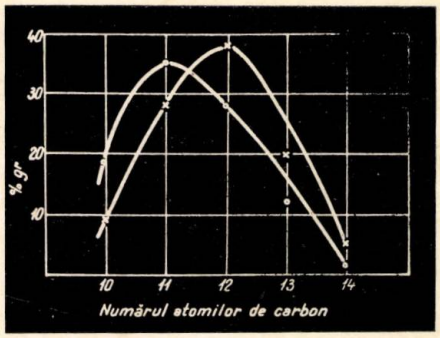


Fig. 10. Distribuția procentuală a concentrației *n*-parafinelor desorbite, în timpul desorbției; desorbție cu *n*-heptan cu viteza volumară 1,68 m³/m³.h:

● —6 min: x—8 min.

de adsorbție *n*-parafinele cu masă moleculară mai mare se situează spre capătul coloanei unde intră materia primă, iar *n*-parafinele cu masă moleculară mai mică spre capătul opus.

Dacă sensul de trecere a agentului de desorbție, o *n*-parafină cu masă moleculară mai mică, este același cu sensul de curgere în timpul adsorbției, *n*-parafinele grele se desorb mai greu către sfîrșitul fazei de desorbție (fig. 9, 10), datorită următoarelor cauze:

— vitezele de desorbție sînt mai mici decît ale celorlalte *n*-parafine cu masă moleculară mai mică care trebuie desorbite, deoarece diferența față de numărul atomilor de carbon al mediului de desorbție este maximă (fig. 2);

— o parte din *n*-parafinele cu masă moleculară mai mare înlocuiesc *n*-parafinele cu masă moleculară mai mică, situate în continuarea coloanei de adsorbție, datorită faptului că se adsorb mai puternic.

În cazul în care sensul de trecere a agentului de desorbție este invers sensului de trecere în timpul adsorbției, aceste două efecte sînt diminuate prin aceea că *n*-parafinele cu masă moleculară mai mică, desorbite din partea coloanei opusă alimentării, ajută agentul de desorbție la desorbția *n*-parafinelor cu masă moleculară mai mare, obținîndu-se viteze mai mari de desorbție.

Concluzii

1. S-a studiat separarea *n*-parafinelor $C_{10}-C_{13}$ în fază de vapori, pe site moleculare 5 Å dintr-o fracțiune de petrol lampant 170—240°C.

2. Vitezele de trecere a materiei prime în faza de adsorbție sînt mai mici în cazul în care desorbția se realizează cu *n*-heptan decît în cazul desorbției la presiune scăzută, pentru a obține aceeași epuizare în *n*-parafine a efluentului.

3. Timpul de desorbție se micșorează de două ori în cazul în care desorbția se realizează cu *n*-heptan, cu viteza de 1,68 $m^3/m^3 \cdot h$, față de timpul necesar desorbției la presiunea de 50 mm Hg, în curent de azot.

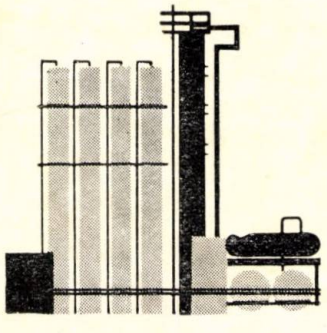
4. Mărirea vitezei volumare a agentului de desorbție provoacă mărirea vitezei de desorbție.

5. Dacă sensul de trecere a agentului de desorbție este același cu sensul de trecere în timpul fazei de desorbție, *n*-parafinele grele se desorb către sfîrșitul ciclului. Prin schimbarea sensului de trecere a agentului de desorbție se obține o mărire a vitezei de desorbție.

6. Separarea *n*-parafinelor, în fază de vapori, folosind ca agent de desorbție *n*-heptanul, permite realizarea unor cicluri scurte de operare și obținerea unor *n*-parafine cu puritate mai mare de 97% gr.

Bibliografie

1. Trafford, J. E. și Quartano, R. M. În: Preprint of the symposium on normal paraffins, Manchester, **16**, noiemb. 1966, p. 3.
2. Barrer, R. M. și Ibbitson, D. În: Trans. Faraday Soc., **40**, 1944, p. 195.
3. Schwartz, R. D. și Brasseaux, D. J. În: Anal. Chem., **29**, nr. 7, 1957, p. 122.
4. Cooper, D. E., Griswold, H. E., Lewis, R. M. și Stokeld, R. W. În: Chem. Eng. Progr., **62**, nr. 4, 1966, p. 69.
5. O'Connor, J. G. și Norris, M. S. În: Anal. Chem, **34**, nr. 1, 1962, p. 82.
6. Barrer, R. M. În: Brit. Chem. Eng., **4**, nr. 5, 1959, p. 267.
7. Breck, D. W., Eversole, W. G., Milton, R. M., Reed, T. B. și Thomas, T. L. În: J. Am. Chem. Soc., **78**, nr. 23, 1956, p. 5 963.
8. Reed, T. B., Breck, D. W. În: J. Am. Chem. Soc., **78**, nr. 23, 1956, p. 5 972.
9. Hersh, Ch. K. În: Molecular Sieves, Reinhold Publ. Corp., New York, 1961.
10. Sokolov, V. A., Torocesnikov, N. S. și Kelțev, N. V. În: Site moleculare, Editura tehnică, București, 1966.
11. Breck, D. W. În: J. Chem. Educ., **6**, nr. 12, 1964, p. 678.
12. Peterson, D. L. și Redlich, O. În: J. Chem. Eng. Data, **7**, nr. 4, 1962, p. 570.
13. Burgess, C. G. V., Duffett, R. H. E., Minkoff, G. J. și Taylor, R. G. În: J. Appl. Chem., (London), **14**, nr. 8, 1964, p. 350.
14. Barrer, R. M. și Peterson, D. L. În: J. Phys. Chem., **68**, nr. 11, 1964, p. 3 427.
15. Barrer, R. M. În: Structure and proporties of porous materials, Eds. D. H. Everett & F. Stone, Butterworths, London, 1958.
16. Dubinin, M. M. În: Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim., **7**, 1960, p. 1 153.
17. Laurent, A. și Bonnetain, L. În: Ind. Chem. Belge, **31**, nr. 5, 1966, p. 461.
18. Kvitkovskii, L. N. În: Neftekhimiya, Akad. Nauk. Ukr. SSR, Inst. Khim. Visokomolekuliarnih Soedinenie, Kiev, 1964, p. 45.
19. Yeo, A. A., Mather, J., Gilbert, R. J. H. și Baker, M. În: Proceedings of the sixth World Petrol. Congress (Frankfurt), 1963, Section **IV**, Paper 15.
20. Jones, R. S. În: Advances in Petroleum Chemistry and Refining Eds. Kobe, K. A. and Mc Ketta, J. Jr., Interscience Publ., Inc., New York, **IV**, 1961, p. 114.
21. Griesmer, J. G., Rhodes, H. B. și Kiyonaga, K. În: Erdöl Kohle, **13**, nr. 9, 1960, p. 650.
22. Avery, W. F. și Lee, M. N. Y. În: Oil Gas J., **60**, nr. 23, 1962, p. 121.
23. Avery, W. F. și Lee, M. N. Y. În: Erdöl Kohle, **15**, nr. 5, 1962, p. 356.
24. Thomas, T. L. În: Proceedings of the Sixth World Petroleum Congress (Frankfurt), 1963, Section **III**, paper 16.
25. Papin, R. În: Bull. Assoc. Franc. Teh. Petrole, 164, 1964, p. 141.
26. Griesmer, G. J., Avery, W. F. și Lee, M. N. Y. În: Hydrocarbon Process, **44**, nr. 6, 1965, p. 147—150.
27. Sterba, M. J. În: Hydrocarbon Process., **44**, nr. 6, 1965, p. 151.
28. Țunescu, R. C. și Caras, R. În: Petrol și Gaze, **16**, nr. 2, 1965, p. 95.
29. Defives, D. și Buzon, P. În: Gén. Chim., **86**, nr. 3, 1961, p. 643.
30. Kehat, E. și Rosekranz, Z. În: Ind. Eng. Chem., Process. Design Develop., **4**, nr. 2, 1965, p. 217.
31. Koltsov, N. V., Szanto, A. și Torocesnikov, N. S. În: Magy. Kem. Lapja, **20**, nr. 2, 1965, p. 88.
32. Galici, P. N., Kvitkovskii, L. N. și Frolova, V. S. În: Neftekhimiya, Akad. Nauk, Ukr. SSR., Inst. Visokomolekuliarnih Soedinenie, Naukova Dumka, Kiev, 1964, p. 57.
33. Georgescu, A. și Albulescu, P. Separarea *n*-alcanilor în faza de vapori cu ajutorul sitelor moleculare 5 A. 1. Separarea *n*-heptanului dintr-o soluție cu toluen la presiune atmosferică. A 3-a Conferință republicană de chimie, Timișoara, 1966, Secția tehnologie și inginerie chimică.



F. Neuhaus şi I. Temmer

CONTRIBUŢII LA OBŢINEREA ACIZILOR GRAŞI DIMERIZAŢI*

Acizii graşi dimerizaţi tehnici reprezintă de fapt un amestec de acizi graşi nesaturaţi, de obicei cu 18 atomi de carbon, proveniţi din uleiuri vegetale, polimerizaţi, dimerii aflîndu-se în proporţie dominantă faţă de acizii graşi trimerizaţi (95—70% la 4—28%); monomeri nepolimerizaţi reprezintă în acest amestec cantităţi reduse (1—2%). Denumirea de « acizi dimerizaţi » a acestui amestec este uzuală, în literatura de specialitate.

Domeniul de aplicare

Acizii graşi dimerizaţi se folosesc drept inhibitori de coroziune pentru uleiuri lubrifiante fie ca atare, fie sub formă de compuşi (de exemplu ester mixt al sorbitantului cu acizi dimerizaţi şi acid oleic). Prin condensarea acizilor graşi dimerizaţi cu etilenglicol se pot obţine răşini poliesterice, lipicioase, asemănătoare cauciucului, care, în prezenţa acceleratorilor şi sulfului, se reticulează, furnizînd un elastomer de tip cauciuc. Pornind de la acizi dimerizaţi puri, Cowan [1] a obţinut superpoliesteri cu structură liniară, folosind un exces de etilenglicol. Răşinile alchidice pentru lacuri, înglobînd acizi graşi dimerizaţi, se obţin într-un timp de reacţie mai scurt, au o viscozitate mai mare, furnizează o peliculă cu uscare mai rapidă în profunzime, care îşi menţine mai bine luciul în timp, nu se încreţeşte şi nu se reînmoaie, rezistînd mai bine la acţiunea apei şi a alcaliilor. De asemenea acizii dimerizaţi conferă rezistenţă îmbunătăţită la lovire sistemelor peliculogene alchidoaminice. Se mai pot obţine şi o gamă largă de răşini poliamidice prin policondensarea acizilor dimerizaţi cu di- sau poliamine cu proprietăţi variabile, în funcţie de natura componentei aminice şi a proporţiei între acizii di- şi trimerizaţi. Aceste tipuri de răşini se remarcă printr-o solubilitate neobişnuită în alcooli alifatici inferiori (izopropilic, butilic) şi superiori, din cauza posibilităţii formării legăturilor de hidrogen între solvent şi lanţurile poliamidice.

Consideraţii teoretice

După Bradley [2] pentru ca polimerizarea să aibă loc este necesar ca substanţele care reacţionează să posede un număr minim de grupe funcţionale. În cazul acizilor graşi, ele pot fi legături nesaturate, grupe hidroxil sau carboxil. Dacă reacţia se petrece numai la nivelul dublelor legături, polimerizarea decurge prin adiţie; dacă sînt prezente grupe hidroxil şi carboxil pot avea loc şi reacţii de condensare. În cazul cînd toate cele trei tipuri de grupări sînt prezente, pot rezulta atît reacţii de polimerizare cît şi de condensare. Grupele carboxil duc şi la reacţii secundare de decarboxilare.

Bradley şi Johnston ajung la următoarele concluzii în legătură cu polimerizarea termică a monoesterilor acizilor graşi nesaturaţi:

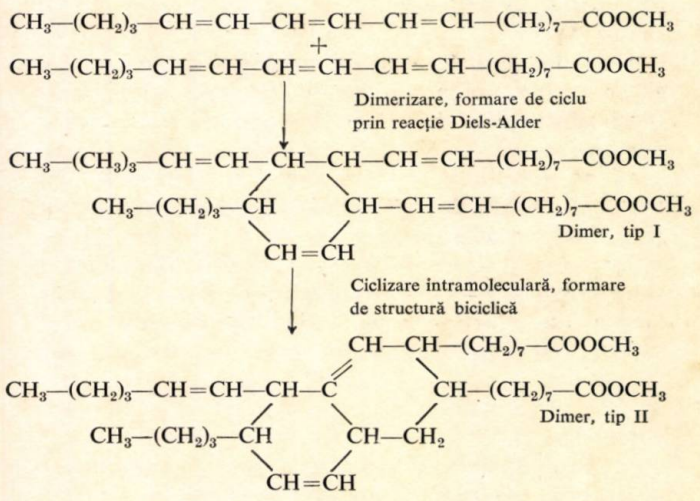
a) predomină reacţii de adiţie bimoleculară prin radicali de acizi graşi, ducînd la esteri ai acizilor dibazici într-un grad de conversie de 60—70%;

b) măsurătorile de densitate indică posibilitatea formării a trei tipuri de acizi dimerizaţi, densitatea fiecăruia variind cu structura;

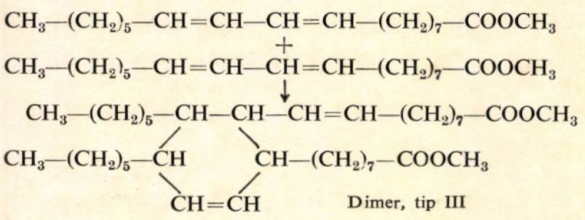
c) constantele fizice şi chimice pledează pentru o structură biciclică pentru dimerii formaţi din octodecatrienaţi şi o structură monociclică pentru dimerii derivaţi din octodecadienaţi.

Părearea acceptată în general pentru ambele cazuri este că are loc o conjugare parţială prealabilă a sistemului de duble legături izolate din acizii graşi înainte de polimerizare. De exemplu, esterul 9—12 linoleic se transformă în ester 9—11 linoleic. Formarea dimerilor conform acestei teorii are loc conform următoarei scheme:

— *din octodecatrienaţi:*

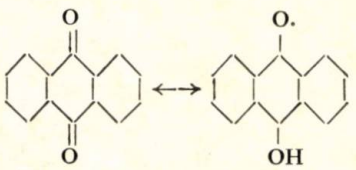


— *din octodecadienaţi:*



* Lucrare prezentată la cea de-a III-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, iunie 1966.

Totuși, Rushman și Simpson [1] susțin, pe bază de studii cinetice, polimerizarea termică a linoleatului de metil, ca mecanismul de formare a dimerilor izomeri prin reacții între radicalii liberi. Această ipoteză a radicalilor liberi explică comportarea antrachinonei drept catalizator la obținerea uleiurilor polimerizate, ca acționînd alternativ ca un acceptor și donor de hidrogen, între catenele de linoleat:



Proprietăți

Proprietățile caracteristice ale acizilor grași dimerizați sînt descrise de Cowan [1]: greutate moleculară 560 (compus pur), nu cristalizează, se distilă greu în vid, sînt solubile în hidrocarburi, au reactivitate bună.

Metode de obținere

Literatura de specialitate indică metode pornind fie de la acizi grași (industriale) fie de la esterii lor (preparative).

a. Primul procedeu industrial descris, aparținînd lui Goebel, într-un patent Emery — S.U.A., folosește acizi grași polinesaturați. Polimerizarea are loc la o presiune de 6—28 atm asigurată de o cantitate de 5—10% apă care are și rolul de a împiedica reacțiile de decarboxilare, la 260—360°C, timp de reacție 3—6 ore. După îndepărtarea acizilor grași (saturați sau nesaturați) monobazici nepolimerizați prin distilare în vacuum sau extracție cu solvent din amestecul de reacție, se obțin randamente bune de acizi grași dimerizați.

b. Alte patente descriu folosirea drept catalizator a unei argile activate, în prezența unor cantități mai mici de apă. Randamentul global de polimer nu poate fi mărit apreciabil nici dacă acizii grași polinesaturați sînt amestecați cu acid oleic, cu toate că acizii polinesaturați se polimerizează de preferință cu acizi mononesaturați. Se recomandă să se lucreze cu 1—5% apă și 2—6% argilă, 200—260°C, timp de reacție 2—4 ore presiunea fiind de 4—11,3 atm. Argila se îndepărtează prin centrifugare sau filtrare, iar acizii monomeri prin distilare în vid. Randamentul este de circa 50% acizi polimeri (față de 50% acizi monobazici), pornind de la acid oleic comercial.

c. Procedeul Wolf — Anglia previne decarboxilarea prin utilizarea cel puțin în parte a acizilor grași polinesaturați conjugați — acizi grași de ricin deshidratat sau acizi grași de saflor izomerizat. Din cauza reactivității lor mărite, se pot folosi paliere termice și de presiune mai reduse. Materia primă trebuie să conțină o cantitate minimă de gliceride. Nu este necesară introducerea apei sau aburului în sistem, presiunea fiind generată de expansiunea termică a materialului. Acizii nepolimerizați se îndepărtează prin distilarea în vid. Denumirea comercială a produsului este DIMER-S și are următoarele caracteristici: indice de aciditate 180—190 mg KOH/g, indice de saponificare 192—198 mg KOH/g, 90—97 mg iod/g, nesaponificabile maxim 1%, viscozitate 126—133 Stockes.

d. Polimerizarea termocatalitică a esterilor metilici ai acizilor grași polinesaturați are loc în prezența antrachinonei, SO_2, BF_3, argile etc. [1]; se pot folosi și esteri etilici etc. ai acizilor grași.

Experimentări

Scopul prezentei lucrări a fost studiul influenței factorului steric la polimerizarea acizilor grași polinesaturați de in asupra randamentelor de conversie, lucrînd în două variante: cu ulei de in (cînd acizii sînt blocați sub formă de gliceride) și paralel, cu acizi grași monomeri sub formă de esteri butilici, precum și elaborarea concomitentă a unui procedeu de obținere a acizilor grași dimerizați la presiune normală.

După Patton [3], uleiul de in cuprinde în medie 37% acizi grași saturați și mononesaturați nesicativi și 63% acizi grași sicativi, din care 14% dienoici și 47% trienoici neconjugați și 2% dienoici conjugați.

Materia primă

Uleiul de in albit, tip I tehnic, STAS 18-59 a corespuns următoarelor caracteristici fizico-chimice: culoarea 28 mg iod, greutatea specifică 0,9263 g/cm^3, indice de aciditate 0,24 mg KOH/g, indice de saponificare 228 mg KOH/g, viscozitate 48 cP/20°C.

Modul de lucru

Varianta cu *ulei de in*; uleiul de in s-a polimerizat catalitic cu SO_2 [4] la 297—300°C, cu un debit de 0,01 m^3 SO_2/kg · h. Amestecul polimer de acizi grași rezultați (dimer, trimer și monomer nepolimerizat), obținut prin saponificarea alcalină urmată fie de acidularea săpunului fie de scindarea hidrolitică a lui la o presiune de 36—38 atm, s-a esterificat cu metanol, în vederea protejării grupei carboxil (evitarea reacțiilor de decarboxilare sau anhidrizare) care ar putea avea loc la temperaturile de lucru ridicate în fazele următoare. Esterii metilici ai acizilor monobazici nepolimerizați s-au separat prin distilare în vid, la 180—196°C, și 0,5 mm Hg. Reziduul, constituit din esterii metilici ai acizilor dimerizați și trimerizați, a fost separat în componente într-o instalație de distilare moleculară, tip Utzinger, la 250—270°C, și 1.10^{-4}—1.10^{-5} mm Hg, cu un debit de alimentare 0,05—0,1 g/min. Caracterizarea fracțiunilor obținute s-a efectuat în baza indicilor de refracție [5].

La varianta polimerizării esterilor butilici ai acizilor grași monobazici s-au sintetizat monoesterii, purificîndu-i prin distilare în vacuum, la 200—216°C, și presiune de 0,5 mm Hg. Polimerizarea s-a executat cu SO_2, în condițiile amintite anterior. Din amestecul de reacție esterii acizilor monobazici nepolimerizați s-au separat prin distilarea în vid; reziduul de dimer-trimer rezultat s-a fracționat prin distilare mole-

culară la 260—280°C, la presiunea de 1.10^{-4}—1.10^{-5} torr. Identificarea fracţiunilor s-a făcut refractometric fiind verificată ulterior şi prin metoda crioscopică [6] de determinare a greutăţii moleculare.

Interpretarea rezultatelor experimentale

Polimerizarea uleiului de in. Din polimerizare s-au obţinut şase fracţiuni diferite care sînt caracterizate în tabela 1.

Tabela 1

PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE ULEIULUI DE IN POLIMERIZAT ŞI ALE ACIZILOR DUPĂ POLIMERIZARE

Nr. crt.	Viscozitate ulei in polimerizat, timp scurgere cupa STAS ø 8 mm, 20°C, s	Amestec acizi după polimerizare		
		viscozitate, 27°C, cP	indice refracţie, n_D^{25}	greutate specifică, 27°C, g/cm³
1	483	762	1,4857	0,9523
2	105	268	1,4842	0,9405
3	60	246	1,4860	0,9420
4	41	192	1,4816	0,9416
5	23	170	1,4795	0,9337
6	10	122	1,4772	0,9267

Greutatea specifică şi indicele de refracţie al amestecului polimer omolog creşte cu viscozitatea.

După separarea în componente, s-au obţinut următoarele rezultate, care sînt redate în tabela 2.

Analizînd principalele rezultate obţinute după separarea în fracţiuni a acizilor graşi nepolimerizabili, dimerizaţi şi trimerizaţi (reprezentate grafic în figura 1) se observă o cantitate mărită de acizi nepolimerizaţi, în domeniul de viscozităţi reduse a uleiului polimerizat, fapt explicabil, deoarece uleiul supus polimerizării, constituit exclusiv din acizi graşi nepolimerizaţi, are viscozitate minimă. Începînd cu viscozităţi de 192 cP a amestecului de acizi după polimerizare, conţinutul de acizi nepolimerizaţi se apropie de 50%, cantitate ce nu s-a putut reduce apreciabil, nici la o viscozitate foarte ridicată a uleiului de in polimerizat (47,7 % la 463 s).

Acizii dimerizaţi se regăsesc în cantităţi crescînde pe măsura creşterii viscozităţii pînă la un maximum care corespunde domeniului de 41—105 s, respectiv 192—268 cP al amestecului de acizi după polimerizare, în continuare constatîndu-se o uşoară descreştere (28,7—26,7%), în zona de viscozitate 41—105 s, raportul dimer-trimer este cel mai favorabil variind între 72—28 şi 68,2—31,8, la o conversie de 45—47% a acizilor monobazici.

Acizii trimerizaţi arată o rată de creştere continuă, în raport cu creşterea viscozităţii (gradului de poli-

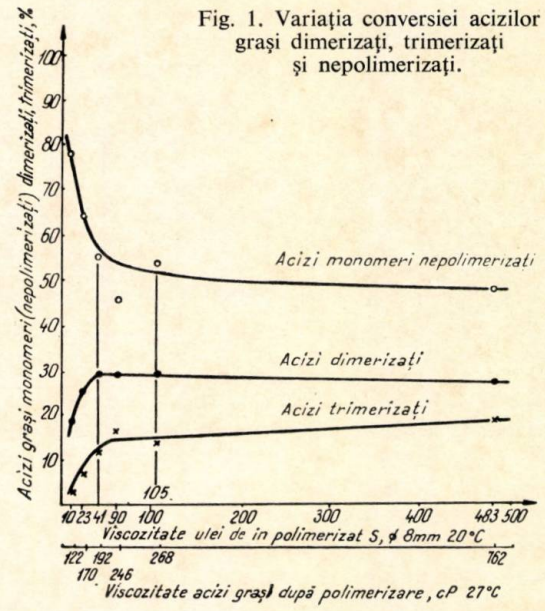


Fig. 1. Variaţia conversiei acizilor graşi dimerizaţi, trimerizaţi şi nepolimerizaţi.

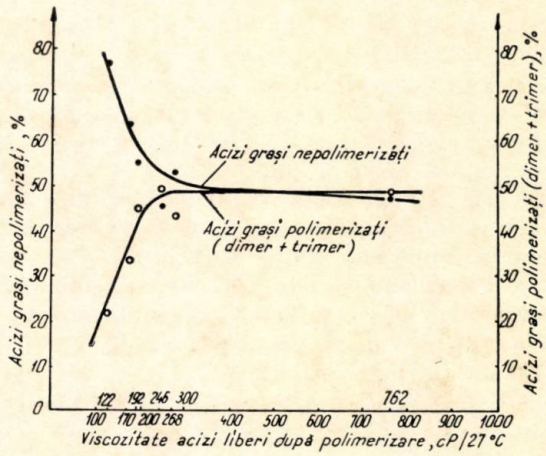


Fig. 2. Variaţia conversiei fracţiunii dimer-trimer în funcţie de viscozitatea amestecului acizi graşi de in după polimerizare.

Tabela 2

COMPOZIŢIA ŞI CARACTERIZAREA REFRACTOMETRICĂ A ACIZILOR GRAŞI MONOBAZICI, DIMERI ŞI TRIMERI (ESTER METILIC) DIN ULEIUL DE IN POLIMERIZAT DE DIFERITE VISCOZITĂŢI

Viscozităţi		Compoziţia şi caracterizarea componentelor								
ulei de in polimerizat s, (ø = 8 mm) 20°C	acizi după polimerizare cP, 20°C	acizi nepolimerizaţi (ester metilic)		acizi dimeri (ester metilic)		acizi trimeri (ester metilic)		pierderi, % gr.	dimer-trimer, % gr.	conversie în acizi polimerizaţi, % gr.
		% gr.	n_D^{25}	% gr.	n_D^{25}	% gr.	n_D^{25}			
483	762	47,7	1,4591	26,7	1,4899	19,8	1,4979	5,8	57,5 : 42,5	53,3
105	268	53,4	1,4581	28,6	1,4892	13,3	1,4952	4,7	68,2 : 31,8	46,6
60	246	45,6	1,4581	28,7	1,4870	16,1	1,4996	9,6	64,1 : 35,9	54,4
41	192	55,0	1,4579	28,9	1,4879	11,2	1,4974	4,9	72 : 28	45
23	170	63,8	1,4585	25,3	1,4880	6,7	1,4979	4,2	79 : 21	36,2
10	122	77,2	1,4636	16,7	1,4898	2,3	1,4980	3,8	88 : 12	22,8

Tabela 3

PRINCIPALELE CARECTERISTICI FIZICE ALE MONOESTERULUI BUTILIC AL ACIZILOR GRAŞI POLIMERIZAT CU SO_2

Durată polimerizare, h	Viscozitate după polimerizare, 27°C, cP	Compoziţia şi caracterizarea componentelor							
		acizi nepolimerizaţi (ester butilic)		acizi dimeri (ester butilic)		acizi trimeri (ester butilic)		dimer-trimer % gr.	conversie în acizi olimerizaţi, % gr.
		% gr.	n_D^{25}	% gr.	n_D^{25}	% gr.	n_D^{25}		
5,5	65,3	51,3	1,4596	35,5	1,4874	13,2	1,4954	73 : 27	48,7
2,75	44,8	55,2	1,4570	34,1	1,4871	10,7	1,4974	76 : 24	44,8
1,5	41,5	58,4	1,4573	32,4	1,4868	9,2	1,4970	78 : 28	41,6

merizare). Deoarece trimerii rezultă din dimeri, în permanenţă proporţia lor va fi inferioară dimerilor.

În figura 2 se redă variaţia conversiei fracţiunii polimerizate dimer-trimer, faţă de cantitatea de acizi monobazici nepolimerizaţi, în funcţie de viscozitatea amestecului de acizi după polimerizare (fracţiunea dimer-trimer reprezentînd de fapt produsul finit, tehnic). La întocmirea diagramei, s-au avut în vedere numai pierderile de la separarea în vacuum a acizilor graşi monobazici, nu şi cele de la distilarea moleculară a fracţiunii dimer.

Se poate constata că la valori ale viscozităţii uleiului de in polimerizat de peste 41 s rezultă o fracţiune nepolimerizată, în raport de circa 1:1 faţă de fracţiunea polimerizată.

În figura 3 se arată variaţia raportului dintre acizii graşi dimerizaţi şi trimerizaţi, funcţie de gradul de polimerizare al uleiului de in (exprimat prin viscozitatea amestecului de acizi graşi după polimerizare).

Cel mai mare conţinut în acizi dimerizaţi s-a obţinut din proba cu viscozitatea de 192 cP/27°C (41 s, ulei polimerizat), respectiv 72% dimer faţă de 28% trimer; această probă se încadrează aproape de limita superioară acceptabilă de acizi nepolimerizaţi în produsul finit (45% în probă, limita acceptabilă fiind de circa 50%).

Polimerizarea monoesterilor butilici ai acizilor graşi

Caracteristicile monoesterilor butilici ai acizilor graşi obţinuţi sînt: aspect—lichid slab-verzui, greutate specifică 0,8740/27°C, viscozitate 7,04 cP/27°C, indice de aciditate 0,75 mg KOH/g, indice de saponificare 201,4 mg KOH/g, n_D^{25} 1,4630.

Prin polimerizare catalitică cu SO_3 (debitul de SO_3 fiind de 10 litri/kg · h) s-au obţinut trei produşi cu viscozităţi diferite, ale căror caracteristici principale sînt arătate în tabela 3; în figura 4 se arată variaţia conversiei acizilor graşi dimerizaţi şi trimerizaţi obţinuţi prin polimerizarea monoesterilor butilici ai acizilor graşi monobazici, precum şi raportul dimer: trimer în funcţie de durata de polimerizare.

Conţinutul de acizi monobazici nepolimerizabili nu s-a redus sub 50% faţă de totalitatea acizilor supuşi polimerizării, cu toate că s-au folosit durate mai mari de polimerizare (5,5 ore). Reducerea timpului de polimerizare la jumătate (2,75 ore) a dus la creşterea proporţiei de acizi nepolimerizaţi cu numai 3,9% (55,2—51,3) respectiv 7,1% la reducerea duratei de lucru la circa o treime (1,5 ore).

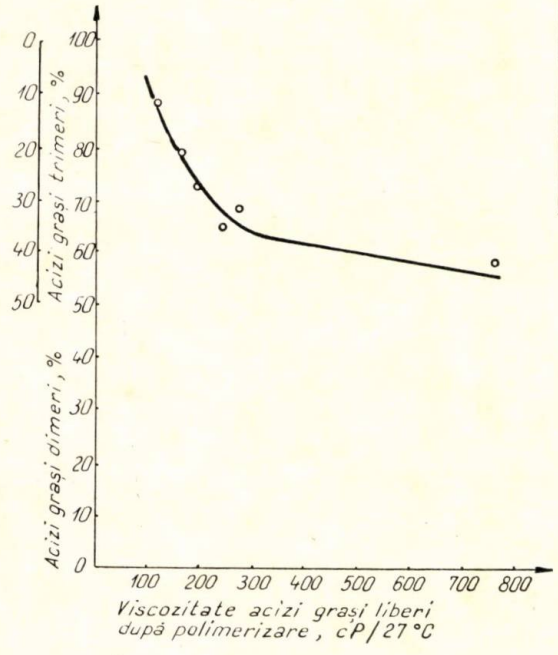


Fig. 3. Variaţia raportului acizi graşi dimerizaţi: trimerizaţi, la uleiul de in polimerizat.

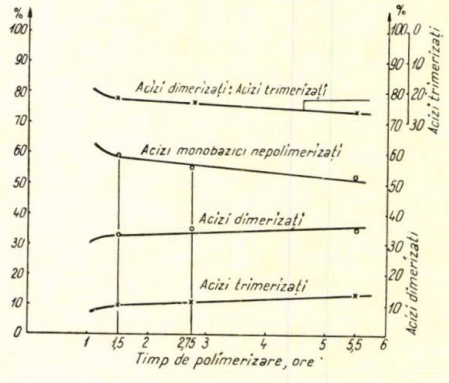


Fig. 4. Variaţia conversiei acizilor dimerizaţi şi trimerizaţi la polimerizarea monoesterului butilic al acizilor graşi monobazici de in şi a raportului dimer: trimer.

Acizii dimerizați rezultă în cantități crescînde cu mărirea timpului de polimerizare; curba raportului dimer: trimer descreşte puțin, dar continuu, în zonele de reacție studiate. Conversia maximă în acizi polimerizați — 48,7% — corespunde duratei de 5,5 ore polimerizare. Din punctul de vedere al conținutului maxim în dimeri, se consideră optimă zona 1,5—2,75 ore polimerizare, căreia îi corespunde un raport dimer: trimer variind între 78—22, și respectiv 76—24%.

Acizii trimerizați se obțin, pentru o mărire a duratei de polimerizare de 3,6 ori (5,5/1,5) în cantități puțin variabile (13,2—9,2=4%), de unde se deduce că viteza de formare a trimerilor este mai lentă în sisteme folosind drept monomer acizii monobazici sau esteri ai lor, comparativ cu polimerizările care folosesc trigliceride.

Raportul dimer-trimer, pentru aceeași cantitate de acizi nepolimerizați, este mai favorabil dimerilor în cazul cînd se lucrează prin varianta polimerizării esterilor butilici.

Concluzii

3.1. S-au studiat condițiile de lucru în laborator, pentru obținerea acizilor grași dimerizați din ulei de in, la presiune normală prin două variante: polimerizare directă a trigliceridelor și polimerizare a esterilor butilici ai acizilor grași. Proporția de acizi dimerizați este mai mare în cazul polimerizării acizilor grași polinesaturați sub formă de monoesteri decît triesteri (gliceride); în ultimul caz crește randamentul în acizi trimerizați în defavoarea celor dimerizați. Pentru determinarea compoziției sistemelor polimerizate s-au folosit metode fizice (viscozități ale uleiului de in polimerizat sau a acizilor grași după polimerizare). S-au stabilit domeniile valorilor indicilor de refracție pentru fracțiunile de acizi nepolimerizați, dimerizați, trimerizați și amestec dimer-trimer, (sub forma esterilor metilici sau butilici).

3.2. S-a constatat că, la presiunea normală, ca și la procedeele de polimerizare sub presiune a acizilor grași polinesaturați, în limitele de viscozitate studiate, proporția de acizi nepolimerizabili nu s-a redus sensibil sub 50%.

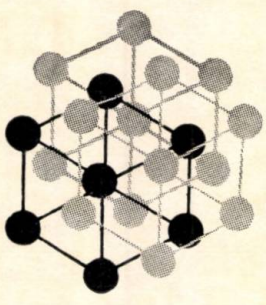
Conversii maxime de acizi grași dimerizați, cu un conținut puțin mărit peste 50% acizi nepolimerizați (considerată drept limită superioară admisă), s-a obținut între viscozitățile 192—262 cP/27°C ale acizilor grași după polimerizare (respectiv 40—105 s, la uleiul polimerizat) în cazul polimerizării gliceridelor, sau după 1,5—2,75 ore de polimerizare cu SO_2, debit 0,01 m^3 SO_2/kg·h în cazul polimerizării monoesterilor butilici ai acizilor grași de in.

3.3. Pe baza datelor obținute se propune următoarea schemă de principiu pentru obținerea acizilor dimerizați tehnici, cu circa 72% dimeri și 28% trimeri, pornind de la ulei de in:

Polimerizarea catalitică cu SO_2 a uleiului de in, la 295—497°C, pînă la obținerea viscozității de 40 s (după STAS, ⌀ 8 mm, 20°C), urmată de devolatilizarea la 200°C în vid, apoi de scindarea hidrolitică la presiune în autoclavă a uleiului polimerizat. Din amestecul de acizi monobazici nepolimerizați, dimerizați și trimerizați, primii se separă prin distilare antrenată cu vapori de apă în vacuum, iar reziduul dimer-trimer, constituind acizii dimerizați tehnici, se usucă la temperaturi moderate (60—70°C) de asemenea în vacuum. Îndepărtarea impurităților (suspensiilor solide) are loc prin centrifugarea dimerilor la cald.

Bibliografie

1. Cowan, J. C. Dimer Acids. În: The Journal of the American Oil Chemist's Society, dec. 1962, p. 534..
2. Byrne, F. London. The Chemistry, Manufacture and Use of Dimerised Fatty Acids. În: Off. Digest, **34**, nr. 445, febr. 1962, p. 229—249.
3. Patton, T. C. Alkid Resin Technology, Interscience Publishers, New York, 1962, p. 183.
4. Blaga, A., Temmer, I. și Neuhaus, F. Polimerizarea catalitică a uleiului de in cu SO_2. În: Mat. Plastice, nr. 1, 1966, p. 16—21.
5. Gardner, A. H. și Sward, G. G. Paints, Varnishes, Lacquers and Colours, Ed. **12**, New York, 1962, p. 443.
6. Iosseo, I. P. și Fedotova, Ja. O. Praktikum po himii vîsokopolimerniih soedinenii, Goshimizdat, Moscova, 1959, p. 26—29.



Gh. Manea

PRODUSE SECUNDARE LA CLORURAREA TERMICĂ A GAZULUI METAN

În general, la procesele de clorurare termică a metanului, alături de clorura de metil CH_3Cl, clorura de metilen CH_2Cl_2, cloroform $CHCl_3$, tetraclorura de carbon CCl_4, prin reacții secundare se obțin și alte produse.

Aceste substanțe reduc randamentul clorurării, impurifică produsele finite, sînt greu de separat prin rectificare din cauza temperaturilor de fierbere apropiate de cele ale derivaților cloruraţi ai metanului, polimerizează pe țevile schimbătoarelor de căldură, se solubilizează în leșia folosită la neutralizarea gazelor de reacție, conferindu-i acesteia o acțiune vezicantă etc.

Ca proveniență a produselor secundare sînt descrise în literatura de specialitate mai multe căi, dintre care se numără:

— piroliza CH_2Cl_2 la temperaturi situate în jurul a 500°C, obținîndu-se printre alte produse tricloretilenă C_2HCl_3, clorură de vinil C_2H_3Cl [1] sau clorură de viniliden 1,1-$C_2H_2Cl_2$ [2]. La temperaturi mai mari (600°C) apare și dicloretilenă sim. 1,2-$C_2H_2Cl_2$ [3];

— piroliza $CHCl_3$ la 450—525°C [4], ca atare ori în amestec cu CCl_4 [5], la 600°C transformîndu-se, în ambele variante, în percloretilenă, C_2Cl_4;

— descompunerea CCl_4 între 500 și 1 000°C în C_2Cl_4 și clor [6].

Această lucrare a avut ca scop analiza produselor secundare și găsirea unor posibilități de reducere cantitativă a acestora fie modificînd condițiile de clorurare, fie separînd aceste produse secundare prin procedee fizice sau chimice.

Observațiile au fost făcute pe un reactor de clorurare industrială, care este în funcțiune la Combinatul chimic-Borzești.

Reactorul este de tip tubular, căptușit cu cărămidă refractară și prevăzut central cu un acumulator de căldură.

Gazele reactante (CH_4 proaspăt, CH_4 recirculat, CH_3Cl recirculată, Cl_2) se introduc în reactor pe la partea superioară a acestuia după ce au fost preîncălzite la 100°C.

Temperatura de reacție se menține la valoarea dorită în intervalul 480—505°C; căldura de reacție este preluată de metanul adăugat în exces în reactor. Tot procesul clorurării este automatizat.

1. Analiza produselor de reacție

La analiza curentă a derivaților cloruraţi ai metanului este folosită în instalația industrială cromatografia în fază gazoasă. Cromatograful utilizat are următoarele caracteristici:

— detector cu termistoare;

— coloană de separare formată din 25% tricrezilfostfat aplicat pe celit — 505, granulație 0,1—0,2 mm; diametrul coloanei este de 5 mm, iar lungimea de 6 m;

— gazul purtător folosit este hidrogenul cu debit de 50 cm³/min la o presiune de intrare de 0,8 kgf/cm²;

— înregistrarea s-a efectuat cu un milivoltmetru electronic cu scala de 10 mV și clasa de precizie 1;

— termostatul a asigurat o temperatură de lucru de 90°C.

Determinarea cantitativă s-a făcut prin măsurarea suprafeței fiecărui component (înmulțirea înălțimii h a curbei cu lățimea L la jumătatea înălțimii) și raportarea acesteia la suma ariilor componenților [7] sau:

$$x_n\,\% = \frac{h\frac{L}{2}}{\sum h_i \frac{L_i}{2}} \cdot 100$$

La decelarea compușilor nesaturaţi s-au folosit și metodele obișnuite colorimetrice, utilizîndu-se soluții de permanganat de potasiu și acid sulfuric (STAS 3306—52 metodă de determinare a substanțelor organice nesaturate din cloroform).

Deoarece produsele secundare au o concentrație mică în gazele de reacție — deci sînt dificile de calculat

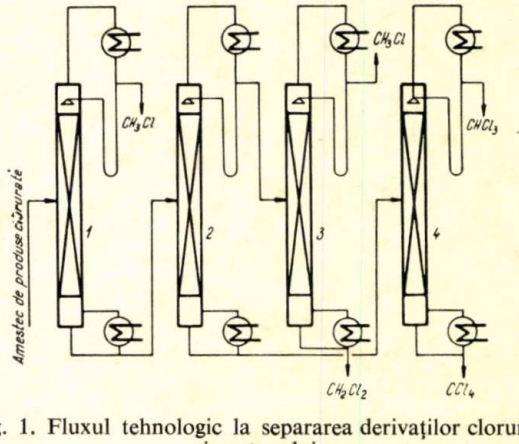


Fig. 1. Fluxul tehnologic la separarea derivaților cloruraţi ai metanului:
1, 2, 3, 4 — coloane de rectificare a produselor clorurate.

Tabela 1

DATELE ANALITICE ALE CROMATOGRAMELOR DIN FIGURILE 1–4

Cromatograma nr.	Compoziția componentului, %										Suma produselor secundare, %	Locul de preluare a probei
	CH_3Cl	X_1	X_2	X_3	CH_2Cl_2	X_4	CCl_4	X_5	$CHCl_3$	C_2Cl_4		
1	126	0,10	0,18	urme	100	0,24	30	0,15	153	0,10	0,77	Alimentarea coloanei *1*
2	8,8	0,10	0,16	urme	100	—	—	—	1,8	—	0,26	CH_2Cl_2 brut reflux coloana *2*
3	0,08	—	0,11	urme	100	—	—	—	1,1	—	0,11	CH_2Cl_2 prod. finit blaz coloana *3*
4	15,1	1,11	0,50	0,60	100	—	—	—	—	—	2,21	Reflux coloana *3*

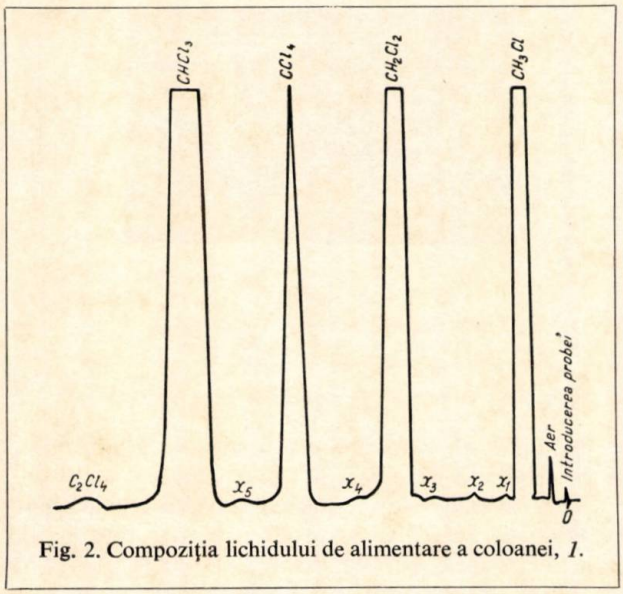


Fig. 2. Compoziția lichidului de alimentare a coloanei, *1*.

și identificat — au fost urmărite cromatogramele unor probe prelevate din diferite puncte ale instalației de rectificare, unde impuritățile se concentrează și în special s-au ales liniile de reflux și blazul coloanei.

Schema instalației de rectificare este redată în figura 1.

Cromatograma din figura 2 reprezintă compoziția unei probe luate de pe linia de alimentare a coloanei *1* ; apar toți derivații cloruraţi ai metanului și produsele secundare.

Celelalte cromatograme (fig. 3, 4, 5) reprezintă variația concentrației diferiților componenți în funcție de locul de prelevare a probei (cu $x_1 \ldots .x_5$ s-au însemnat componenții necunoscuți).

Suma greutăților produselor secundare, calculată aproximativ (fără aplicarea coeficienților de corecție ai suprafețelor) reprezintă 0,77%, raportată la CH_2Cl_2 (tabela 1).

S-au raportat produsele secundare numai la CH_2Cl_2 atît pentru o mai ușoară urmărire a cromatogramelor, cît și pentru faptul că produsul cu ponderea economică cea mai importantă în activitatea secției de clorurare a metanului o are clorura de metilen.

În compoziția gazelor de reacție CH_2Cl_2 participă cu 50% greutate, aceasta înseamnă că, în cuptorul de clorurare, produsele secundare au o concentrație efectivă de $0,77/50 \times 100 = 1,54\%$.

Prin rectificare (o singură coloană ; coloana *2* din figura 1) se reduce cantitatea de produse secundare de la 0,77 la 0,26% (cromatrogramele din figurile 2 și 3), iar prin distilare dublă (coloana *3*) se atinge 0,11% (cromatograma din figura 4).

Refluxul coloanei *3* se îmbogățește în produse secundare, concentrația componentului x_1 crescînd de peste 10 ori, prin acest loc se îndepărtează din sistemul rectificării o parte din produsele secun-

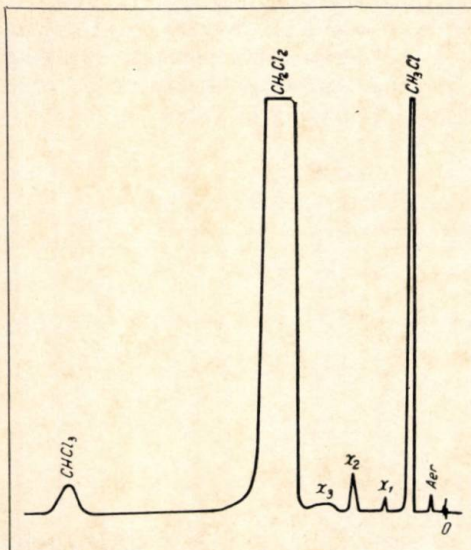


Fig. 3. Compoziția CH_2Cl_2 brute.

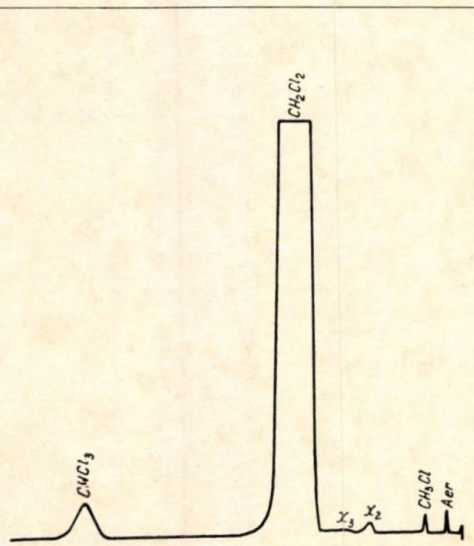


Fig. 4. Compoziția CH_2Cl_2 produs finit.

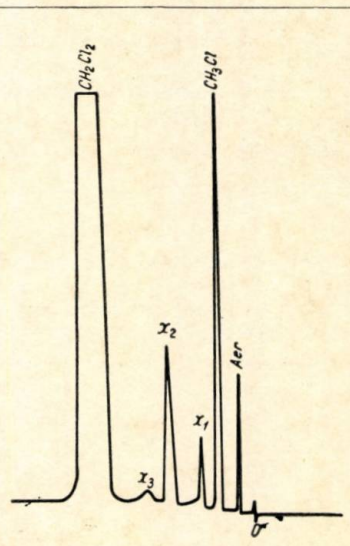


Fig. 5. Compoziția refluxului coloanei *3*.

dare (cromatograma din fig. 5). Produsele secundare cu temperatura de fierbere mai mare decît 40°C (punct de fierbere CH_2Cl_2=40°C) ar trebui să rămînă în blazul coloanei, poziția 2.

În faza de rectificare nu s-a putut reduce concentrația de produse secundare sub 0,11%, fiind necesară deci căutarea altor căi de diminuare a acestora.

2. Reducerea concentrației produselor secundare

Sînt cunoscute două procedee de obținere a derivaților cloruraţi ai metanului cu conținut foarte redus de produse secundare, și anume:

— primul procedeu se referă la prelucrarea unuia dintre derivații cloruraţi ai metanului*, cu scopul îndepărtării — printr-un proces chimic — a compușilor nesaturați. În procedeul Morgan și Lawry [8], de exemplu, se tratează produsul cu H_2SO_4 a concentrat, apoi cu soluție de NaOH, cu apă distilată, se usucă pe $CaCl_2$ și se redistilă. Procedeul cu $KMnO_4$ este asemănător. Metoda este complicată, se cere o aparatură cu gabarite mari etc.;

— al doilea procedeu pare mai simplu; se conduce funcționarea reactorului de clorurare astfel încît produsele secundare să apară în cantități minime. Parametrii determinanți sînt următorii:

a) temperatura de reacție;
b) temperatura în preîncălzitor;
c) compoziția gazelor la intrarea în reactor.

a. *Influența temperaturii de reacție*

În diagrama din figura 6 se reprezintă concentrația de produse de piroliză în funcție de temperatură în intervalul 480—505°C. Diagrama s-a ridicat variindu-se temperatura, menținîndu-se însă constante celelalte condiții de operare. Este evidentă reducerea produselor secundare o dată cu scăderea temperaturii, dar aceasta are ca efect schimbarea raportului dintre derivații cloruraţi ai metanului, și anume: crește cantitatea de CH_3Cl formată și scade producția de CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4.

b. *Temperatura gazelor la intrarea în reactor*

Dacă se mărește temperatura în preîncălzitor se modifică distribuția temperaturilor pe înălțimea reactorului (diagrama din fig. 7), zona de reacție

Tabela 2

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI PRODUSELOR DE PIROLIZĂ

Temperatura gazelor în preîncălzitor, °C	Total produse de piroliză, %	Temperatura gazelor la ieșirea din reactor, °C
80	1,08	500
90	1,10	500
100	1,10	500
110	1,26	500
120	1,57	500

* De obicei CH_2Cl_2, folosită în industria filmelor fotografice, nu trebuie să conțină compuși nesaturați.

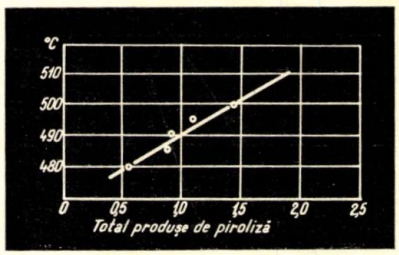


Fig. 6. Influența temperaturii de reacție asupra procesului de piroliză.

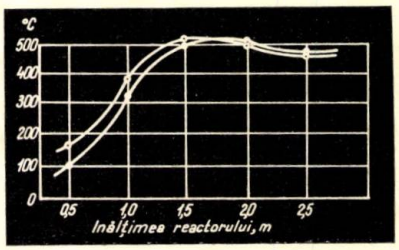


Fig. 7. Dinamica temperaturilor în reactor:

o — gaze preîncălzite la temperatura de 100°C; • — gaze preîncălzite la temperatura de 160°C.

cu temperatura de 500°C este mai întinsă ca volum, și procesul de piroliză este mai avansat.

Pare avantajos ca zona dintre reactor cu temperatura de 500°C să se situeze cît mai aproape de ștuțul de ieșire a gazelor din reactor. În tabela 2 s-a înregistrat temperatura reactanților la intrare în reactor și suma produselor secundare.

c. *Compoziția gazelor*

Există posibilitatea obținerii unui procent variabil de produse secundare la debite și temperaturi constante, dacă este variată compoziția gazelor la intrarea în reactor. Acestea conțin CH_4, CH_3Cl_2, CH_2Cl_2, N_2.

Nu s-a observat o legătură între raportul Produse de piroliză/CH_2Cl_2 și cantitatea de azot (N_2 a oscilat între 2 și 10%). În schimb sînt sensibile variațiile cantitative de produse secundare în funcție de concentrația de CH_3Cl introdusă în reactor (tabela 3).

Tabela 3

INFLUENȚA CANTITĂȚILOR DE CH_3Cl ASUPRA PROCESULUI DE PIROLIZĂ

Raportul CH_3Cl/CH_4, %	Total produse de piroliză, %	Temperatura de clorurare, °C
0	1,31	500
10	1,57	500
20	1,81	500
30	2,24	500
40	2,77	500

Literatura de specialitate [9] explică aceasta prin viteze de reacție diferite ale CH_4 și CH_3Cl, deci la temperaturi constante procesul de piroliză este mai

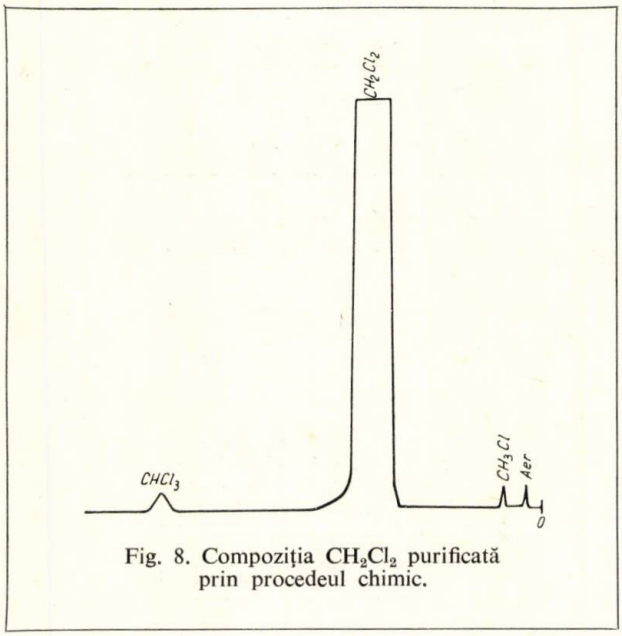


Fig. 8. Compoziția CH_2Cl_2 purificată prin procedeul chimic.

accentuat atunci cînd se introduce în reactor și clorură de metil; de aceea, unele firme (Montecatini) clorurează separat CH_3Cl atunci cînd aceasta nu poate fi comercializată integral.

Cantitatea de CH_2Cl_2 care se recirculă la clorurare este mică (1—2%) și nu schimbă concentrația produselor secundare.

Separat de acești parametri, tipul de reactor are o mare importanță în desfășurarea procesului de piroliză, deoarece de tipul reactorului depind supraîncălzirile locale în spațiul de reacție, acoperirea parțială a pereților cu cărbune, neomogenitatea amestecului de gaze reactante etc.

O informare apărută în 1965 [10] prezintă un reactor cu pat fluidizat, care reduce — întrucîtva — concentrația produselor secundare și prezintă avantajul principal al micșorării vitezei reacției $CH_4+2Cl_2 \rightarrow 4HCl + C$.

Încercarea de a orienta mărimea parametrilor procesului de clorurare către o valoare care ar duce la o concentrație minimă a produselor secundare în gazele de reacție este posibilă numai în cadrul unei scheme de automatizare de tip „Optimizor", în care un traductor montat pe linia gazelor de reacție (care detectează, de exemplu, compușii nesaturați) va regla debitele de reactanți și va controla bilanțul termic al reactorului.

În final, autorii au experimentat un procedeu chimic de separare a produselor secundare nesaturate. Pentru aceasta s-a recurs la o lucrare a lui Prins [11] și Schmerling [12] după care, dacă se consideră compușii secundari ca avînd o structură vinilică, aceștia pot fi condensați cu derivații halogenați ai parafinelor.

Produsul de condensare se separă ușor printr-o simplă distilare. Procedeul experimentat a dat rezultate satisfăcătoare [13]. El a permis atingerea unei purități a CH_2Cl_2 tehnice de 99,92%, diferența de 0,08% fiiind CH_3Cl și $CHCl_3$ (cromatrograma din figura 8).

Procedeul este realizabil cu o schemă tehnologică care nu diferă mult de instalația folosită în prezent.

Concluzii

S-a efectuat analiza cantitativă a produselor secundare care apar la reacția dintre CH_4 și Cl_2 alături de derivații cloruranți ai metanului și s-au făcut cîteva observații privind natura acestor produse.

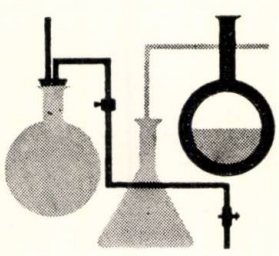
S-a urmărit în instalația industrială separarea produselor secundare prin rectificare, reușindu-se acest lucru pînă la o anumită limită.

Studierea cîtorva parametri principali ai fazei de clorurare a scos în evidență factorii care accelerează sau reduc procesul de piroliză.

S-a menționat un procedeu propriu de separare chimică a produselor secundare nesaturate din derivații cloruranți ai metanului.

Bibliografie

1. Semelek, C. P. și Bernstein, R. În: J. Am. Chem. Soc. **76**, nr. 6, 1954, p. 3 793.
2. Vacherot, M., Niclause, M. și Dzierzynski, M. În: Rev. Inst. Française du Pétrole., 6 iul. 1963, p. 886—935.
3. Hoare, R. M., Norrish, R. W. și Wittingham, G. În: Proc. Roy. Soc. **18**, 1959, p. 250.
4. Dolgov, B. Kataliz v organiceskoi himii. Goshimizdat. Leningrad 1959, p. 765.
5. Chaporov, Ia ș. a. Brevet U.R.S.S. 107335, 25 sept. 1957.
6. *** Brevet austriac 166909, 1942, Donau Chem. A. G.
7. Singliar, M. Practica cromatografică de gaze. Ed. tehnică, București, 1963, p. 53.
8. Weissberger, A. Technique of organic chemistry. **VIII**, Organic solvents, Ed. Interscience Publ., New York, ediția 2, 1955, p. 410.
9. Scipioni, A. și Rapisardi, E. În: Chim. Ind., **43**, nr. 11, 1961, p. 1 286.
10. Manea, Gh. În: Buletin tehnico-informativ C.C.B., nr. 3, 1965, p. 16—24.
11. Prins. În: Trav. Chem. **57**, 1938, p. 659.
12. Schmerling. În: J. Am. Chem. Soc. **67**, 1945, p. 1 433—1 445.
13. Manea, Gh. și Coțovanu, M. Cerere certificat autor nr. 47440 din 27.01.1964.



Lelia Cumpănaşu şi M. Burnei

CONTRIBUŢII LA OBŢINEREA STIBIULUI DE ÎNALTĂ PURITATE. DISTILAREA ÎN VID A STIBIULUI

Dezvoltarea în ţara noastră a industriei de dispozitive cu semiconductoare a impus elaborarea unor tehnologii proprii pentru obţinerea materialelor de înaltă puritate.

Unul dintre aceste materiale — stibiul —, care are numeroase utilizări atît ca element cît şi în combinaţiile sale intermetalice, a constituit obiectul cercetărilor efectuate.

Stibiul se cunoaşte încă din antichitate, unele dintre combinaţiile sale fiind folosite în scopuri terapeutice.

Obţinerea metalului din minereuri (sulfuri, compuşi oxigenaţi) încă din perioada alchimiei a constituit obiectul cercetărilor. De asemenea s-a studiat posibilitatea de rafinare a stibiului brut, utilizîndu-se diverse procedee, printre care electroliza sulfurii şi clorurii de stibiu, extracţii cu solvenţi ş. a.

O dată cu descoperirea şi folosirea din ce în ce mai intensă a materialelor semiconductoare, s-a pus problema purificării avansate a stibiului. Stibiul foarte pur nu prezintă proprietăţi semiconductoare, dar combinaţiile sale intermetalice de tipul $A^{III}B^{V}$, $A_3^{I}B^{V}$, $A^{II}B^{V}$, $A_2^{V}B_3^{VI}$, $A^{V}B_3^{VI}$, $A^{V}B_3^{VII}$, $A^{I}B^{V}C_2^{VI}$, $A^{II}B^{IV}C_2^{V}$ şi $A^{V}B^{VI}C^{VI}$ se comportă ca semiconductoare, prezentînd un interes deosebit atît ştiinţific cît şi practic. Semiconductivitatea acestor combinaţii se explică prin transferul electronilor *p* de la stibiu la celălalt element, realizîndu-se astfel hibridizarea orbitelor *s* şi *p*.

Stibiul de înaltă puritate se întrebuinţează, de asemenea, la obţinerea unor aliaje ca, de exemplu, aliajul Sn—Sb (89% Sn—11% Sb), care au aplicaţii în tehnica dispozitivelor cu semiconductoare, ca element de dotare a siliciului şi germaniului, precum şi pentru determinarea cu mai multă exactitate a constantelor sale fizice.

În literatura de specialitate sînt prezentate numeroase procedee pentru purificarea avansată a stibiului. Aceste procedee care se aplică atît asupra stibiului ca atare cît şi asupra unor compuşi ai săi pot fi grupate în două mari categorii:

a) procedee chimice;
b) procedee fizice.

a. Procedee chimice de purificare a stibiului

Aceste procedee se aplică în special la compuşii stibiului de tipul Sb_2O_5, Sb_2S_3, $SbCl_3$ şi SbH_3, bazîndu-se pe următoarele operaţii: reducerea cu hidrogen sau descompunerea termică, distilarea fracţionată sau simplă şi extracţia cu solvenţi.

Astfel, Popper [1], Groschuff [2], Willhard şi McAlpine [3] au redus cu hidrogen Sb_2O_3 sau Sb_2O_5 la temperaturi de aproximativ 500°C în instalaţii confecţionate din cuarţ. Rezultatele acestor încercări nu au fost satisfăcătoare în ceea ce priveşte puritatea stibiului.

Petrov [4] a studiat posibilitatea purificării stibiului prin descompunerea termică a hidrurii de stibiu sau a triizobutilstibinei. Cu toate că metoda propusă de Petrov duce la obţinerea stibiului de o puritate avansată, aplicabilitatea sa pe scară industrială este redusă, deoarece randamentele sînt foarte scăzute.

Compusul cel mai frecvent utilizat pentru purificarea stibiului este $SbCl_3$. Comparînd temperaturile de fierbere şi tensiunile de vapori ale $SbCl_3$ cu cele prezentate de clorurile impurităţilor care însoţesc stibiul, se constată că distilarea este un procedeu eficace pentru purificarea $SbCl_3$. De aceea, Szëp şi Endröi [5], Frantişek Rajesky [6], Roland Jacques [7] şi Turasy [8] au aplicat distilarea clorurii de stibiu urmată de electroliză sau reducere cu hidrogen pentru obţinerea stibiului de puritate avansată.

b. Procedee fizice de purificare a stibiului

În afara metodelor chimice de purificare a stibiului care se încadrează în metodele generale de purificare avansată a metalelor, există seria metodelor fizice, a căror aplicabilitate a suscitat un interes deosebit în ultimii ani. Aceasta datorită faptului că metodele chimice, deşi permit obţinerea unor materiale relativ pure, sînt laborioase, în timp ce metodele fizice sînt rapide, simple şi permit realizarea unui grad avansat de puritate. Printre metodele fizice care se aplică cu rezultate bune la purificarea stibiului se numără: distilarea în vid, sublimarea în vid şi topirea zonară. Datele prezentate de literatura de specialitate în ceea ce priveşte purificarea stibiului prin distilare în vid sînt contradictorii. Unii autori propun distilarea fracţionată a stibiului în vid înaintat, în timp ce alţii prezintă ca eficace distilarea simplă într-o instalaţie de cuarţ. Pentru purificarea stibiului Denil şi Gaislova [9] au folosit distilarea fracţionată în vid într-o coloană cu umplutură de cuarţ. Stibiul supus distilării a prezentat următorul conţinut de impurităţi: Pb şi Cu de ordinul procentelor, Ag aproximativ 10^{-1}% gr., Sn, Ni, Co, Fe, Cd, Bi, Mg, şi Al aproximativ 10^{-2}% gr. şi s-a reuşit să se diminueze acest conţinut în produsul distilat cu 1—2 ordine de mărime.

Metoda sublimării în vid constă în depunerea stibiului încălzit pe pereții unui tub de cuarț. Această metodă necesită o instalație simplă, iar condițiile de lucru se stabilesc și se mențin ușor, astfel încît se pretează bine la scară industrială.

În cazul în care se urmărește obținerea stibiului de înaltă puritate, indiferent de procedeul ales, distilare simplă în vid, distilare în vid în coloană cu umplutură, sublimare în vid, este necesară aplicarea în continuare și a altor metode de purificare (de exemplu metoda topirii zonare). Primele studii asupra aplicării topirii zonare la purificarea avansată a stibiului au fost efectuate de Schnall [10] și Pfann [11]. Cercetări ample asupra eficacității acestui procedeu au fost întreprinse de Vigdorovici și colaboratorii [12] care, studiind repartiția impurităților conținute în stibiu și variația coeficienților de repartiție ai acestor impurități în diferite condiții, au arătat că în cazul stibiului purificarea prin topire zonară dă rezultate foarte bune.

Din prezentarea succintă a metodelor descrise în literatura de specialitate pentru purificarea avansată a stibiului, se pot trage următoarele concluzii: pentru realizarea unui grad avansat de puritate este necesară aplicarea succesivă a cel puțin două procedee. Metodele fizice sînt mai avantajoase deoarece nu necesită instalații complicate, modul de lucru este simplu și dau rezultate foarte bune.

Pe baza considerentelor prezentate s-au efectuat încercări de purificare avansată a stibiului prin următoarele procedee:

I. Distilarea în vid.

II. Topirea zonară.

I. DISTILAREA ÎN VID A STIBIULUI

1. **Considerații teoretice.** Potrivit termodinamicii clasice evaporarea metalelor reprezintă un sistem monovariant care, în conformitate cu legea fazelor, este determinat de temperatură.

În calculele termodinamice se folosește ecuația lui Klausius și Klapeyron, care reprezintă funcția presiunilor vaporilor saturați cu temperatura:

$$\log p = \frac{-L}{2{,}303\ \mathrm{RT}} + \frac{\alpha}{R}\log T + \frac{\beta T}{2{,}303\ R} + \ldots + I$$

În experimentarea practică, de obicei se neglijează variația căldurii latente de evaporare cu temperatura. Ecuația lui Klausius și Klapeyron se simplifică în acest caz:

$$\log p = -\frac{L}{2{,}303\ RT + I}$$

sau:

$$\log p = A - \frac{B}{T}$$

unde:

A este constanta de integare;

$B = L/4{,}574$.

Tabela 1

Nr. crt.	Element	TEMPERATURA, °C									
		400	500	600	650	700	800	900	1 000	1 100	
1	Sb	$2{,}018.10^{-7}$	$2{,}897.10^{-5}$	$1{,}330.10^{-3}$	$6{,}606.10^{-3}$	$2{,}786.10^{-2}$	$3{,}304.10^{-1}$	2,575	14,560	63,710	
2	Fe	$2{,}163.10^{-20}$	$1{,}084.10^{-16}$	$7{,}852.10^{-14}$	$1{,}216.10^{-12}$	$1{,}445.10^{-11}$	10^{-9}	$3{,}444.10^{-8}$	$6{,}730.10^{-7}$	$1{,}416.10^{-7}$	
3	Mg	$1{,}820.10^{-3}$	$5{,}236.10^{-2}$	$6{,}982.10^{-1}$	$8{,}054.10^{-1}$	1,694	2,265	36,22	$1{,}167.10^{-2}$	$3{,}170.10^{-2}$	
4	Si	$2{,}466.10^{-7}$	$1{,}141.10^{-5}$	$2{,}193.10^{-4}$	$7{,}551.10^{-4}$	$2{,}291.10^{-3}$	$1{,}544.10^{-2}$	$7{,}534.10^{-2}$	$2{,}864.10^{-2}$	$8{,}975.10^{-1}$	
5	Cu	$1{,}321.10^{-16}$	$2{,}208.10^{-13}$	$6{,}761.10^{-11}$	$7{,}413.10^{-10}$	$6{,}368.10^{-9}$	$2{,}570.10^{-7}$	$5{,}521.10^{-6}$	$7{,}328.10^{-5}$	$6{,}830.10^{-4}$	
6	Al	$4{,}797.10^{-12}$	$2{,}239.10^{-9}$	$2{,}570.10^{-7}$	$1{,}820.10^{-6}$	$1{,}084.10^{-5}$	$2{,}291.10^{-4}$	$2{,}294.10^{-3}$	$2{,}477.10^{-2}$	$1{,}542.10^{-1}$	
7	Pb	$2{,}449.10^{-7}$	$3{,}598.10^{-5}$	$8{,}280.10^{-4}$	$3{,}076.10^{-3}$	10^{-3}	$7{,}586.10^{-2}$	$4{,}742.10^{-2}$	$1{,}683.10^{-2}$	$5{,}530.10^{-1}$	
8	Ca	$1{,}841.10^{-6}$	$7{,}889.10^{-4}$	$1{,}429.10^{-2}$	$4{,}808.10^{-2}$	$1{,}429.10^{-2}$	$9{,}290.10^{-1}$	4,217	14,520	41,690	
9	Ag	$1{,}288.10^{-12}$	$5{,}943.10^{-10}$	$6{,}730.10^{-8}$	$4{,}875.10^{-7}$	$2{,}877.10^{-6}$	$6{,}124.10^{-5}$	$7{,}727.10^{-4}$	$6{,}546.10^{-3}$	$4{,}064.10^{-2}$	
10	Bi	$3{,}444.10^{-7}$	$4{,}436.10^{-5}$	$1{,}892.10^{-3}$	$9{,}057.10^{-3}$	$3{,}733.10^{-2}$	$4{,}236.10^{-1}$	3,162	17,220	73,280	
11	As	2,972	64,570	$6{,}902{,}10^{2}$	$1{,}862.10^{3}$	$4{,}539.10^{3}$	$2{,}099.10^{4}$	$9{,}441.10^{4}$	$2.193.10^{5}$	$5{,}470.10^{5}$	
12	Sn	$2{,}831.10^{-13}$	$3{,}855.10^{-10}$	$1{,}002.10^{-7}$	$1{,}028.10^{-6}$	$8{,}318.10^{-6}$	$3{,}027.10^{-4}$	$5{,}970.10^{-3}$	$7{,}379.10^{-2}$	$6{,}310.10^{-1}$	

NOTĂ: Rezultatele prezentate în tabelă au fost calculate pe baza formulelor: $\log p = A - B/T$ unde: A este *constanta* de integrare; $B = L/4{,}574$; L – căldura latentă de evaporare la temperatura de fierbere; T – temperatura absolută. $\log p = A' - B'/T$ unde: $B' = S/4{,}574$; S – căldura latentă de sublimare.

Tab

Nr. crt.	Proveniența stibiului	Analiza	ELEMENTE,			
			Pb	Bi	Cu	Ag
1	Sb. import	spectrală	$10^{-\frac{1}{2}}$p	10^{-3}	10^{-2}	10^{-3}
2	Sb. import	spectrală	p	$10^{-\frac{2}{3}}10^{-3}$	10^{-2}	10^{-3}
3	Sb. indigen	spectrală	$10^{-\frac{1}{2}}$p	p	1	$10^{-\frac{2}{3}}10^{-3}$
4	Sb. indigen	spectrală	p	$10^{-\frac{1}{2}}$p	p	10^{-2}
5	Sb. indigen	chimică	0,1270	1,1700	1,1900	0,0024

Presiunea de vapori a unei substanțe solide se exprimă printr-o ecuație analogă:

$$\log p = A' - \frac{B'}{T}$$

unde:

$$B' = \frac{S}{4{,}574}$$

în care S este căldura latentă de sublimare a substanței.

Aceste formule permit calcularea presiunilor de vapori într-un anumit domeniu de temperatură cu o exactitate satisfăcătoare. De aceea, pentru stabilirea condițiilor optime de distilare s-au calculat, cu ajutorul acestor formule, presiunile de vapori ale elementelor conținute ca impurități în stibiu, în domeniul de temperatură 400—1 100°C. Rezultatele acestor calcule prezentate în tabela 1 arată că la temperaturile 650, 700 și 750°C se poate realiza o bună separare a stibiului de majoritatea impurităților, datorită diferențelor apreciabile între presiunile lor de vapori.

2. Partea experimentală

a. *Materia primă*

În cursul lucrărilor ca materie primă s-au folosit stibiul tehnic provenit din import și stibiul indigen procurat de la uzinele «1 Mai» — Firiza, obținut prin electroliza nămolului anodic rezultat la rafinarea electrolitică a plumbului. Conținutul de impurități prezentat în tabela 2 arată că stibiul de import este mai pur comparativ cu stibiul indigen, care, datorită concentrației ridicate în Cu, Bi, As și Pb, nu și-a găsit utilizarea pînă în prezent.

b. *Descrierea instalației*

Instalația pentru distilarea în vid a stibiului se compune din două părți (fig. 1):

— ansamblul pentru realizarea vidului;

— recipientul pentru distilare.

Ansamblul de vid este alcătuit din pompa rotativă *5*, uscătorul *8*, pompa de difuziune *10*, aparatul pentru măsurarea presiunii *9* și două trape pentru reținerea eventualelor particule solide *6*, *7*.

Recipientul pentru distilare *2* este confecționat din cuarț. În recipient se introduce un creuzet *1* de cuarț sau grafit, care conține materialul pentru distilare. Deasupra creuzetului se așează un tub de cuarț *3* deschis la ambele capete, care servește drept condensator al vaporilor de metal. Recipientul este racordat la ansamblul de vid prin intermediul unei legături mobile. Partea inferioară a recipientului este

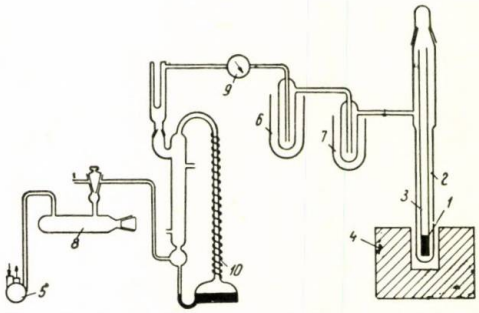


Fig. 1. Instalație pentru distilarea în vid a stibiului:

1 — creuzet de cuarț; *2* — tub de cuarț; *3* — refrigerent; *4* — cuptor; *5* — pompă de vid; *6—8* — piese de răcire și desprăfuire; *9* — aparat pentru măsurarea presiunii; *10* — pompă de difuziune.

încălzită într-un cuptor electric, reglarea temperaturii realizîndu-se cu ajutorul unui dispozitiv Heraeus.

c. *Modul de lucru*

O cantitate de 300—400 g stibiu se introduce în creuzet, care împreună cu condensatorul sînt așezate în recipientul de cuarț, ce se montează în cuptor, racordîndu-se la ansamblul de vid. Încălzirea cuptorului începe în momentul cînd în întreaga instalație s-a realizat vidul propus. La temperatura de 500°C elementele mai volatile decît stibiul încep să se depună în partea superioară a condensatorului. De aceea, pentru separarea cît mai deplină a acestor elemente temperatura de 500°C se menține aproximativ o oră. După acest interval de timp se continuă încălzirea pînă la temperatura de 700°C, temperatură care se menține timp de 2—3 ore. Răcirea instalației se face sub vid, pentru a se evita oxidarea stibiului.

Analizîndu-se depozitul din condensator se observă că stibiul este dispus în mai multe zone cristaline, mărimea cristalelor variind cu viteza de răcire, porțiunea cea mai pură fiind situată în imediata apropiere a cuptorului pe o lungime de aproximativ 7 cm (fig. 2).

Reziduul din creuzet este format din impurități a căror volatilitate este mai scăzută decît cea a stibiului.

e l a 2

IMPURITĂȚI, % gr.							
As	Ca	Al	Sn	Fe	Si	Mg	Na
10^{-2}	NI	10^{-3}	10^{-1}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-3}	NI
10^{-2}	NI	10^{-3}—10^{-4}	10^{-1}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-3}	NI
10^{-1}—p	10^{-1}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-1}—10^{-2}	10^{-2}—10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}
10^{-1}—p	10^{-1}—10^{-2}	10^{-1}	10^{-1}—10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-1}—10^{-2}
1,0900	—	—	—	—	—	—	—

S-au efectuat lucrări pentru stabilirea parametrilor optimi de funcționare a instalației, urmărindu-se în același timp și o productivitate cît mai ridicată.

Stabilirea parametrilor optimi

Temperatura. Știind că stibiul se topește la temperatura de 630,5°C, s-a studiat modul în care decurge distilarea stibiului în domeniul de temperatură 500—700°C. Analizînd influența temperaturii asupra puterii produsului distilat, s-a constatat că ridicarea temperaturii nu aduce modificări mari în concentrația unor impurități care însoțesc stibiul. Deoarece la temperaturile 500, 550, 600, 650°C se realizează viteze de distilare mici, ceea ce face ca productivitatea să fie deosebit de scăzută, s-a ales ca temperatură de lucru temperatura de 700°C.

Presiunea. După cum se știe, presiunea remanentă dintr-un sistem influențează atît asupra vitezei de distilare cît și asupra purității produsului obținut. În lucrările efectuate presiunea s-a variat între 10^{-2} și 10^{-5} mm Hg. Rezultatele obținute dovedesc că presiunea foarte scăzută (10^{-5} mm Hg) nu are o influență determinantă asupra gradului de purificare a stibiului. De asemenea nu aduce modificări mari nici asupra vitezei de distilare. Se consideră că vidul produs de o pompă rotativă este suficient pentru a obține rezultate bune la distilarea stibiului.

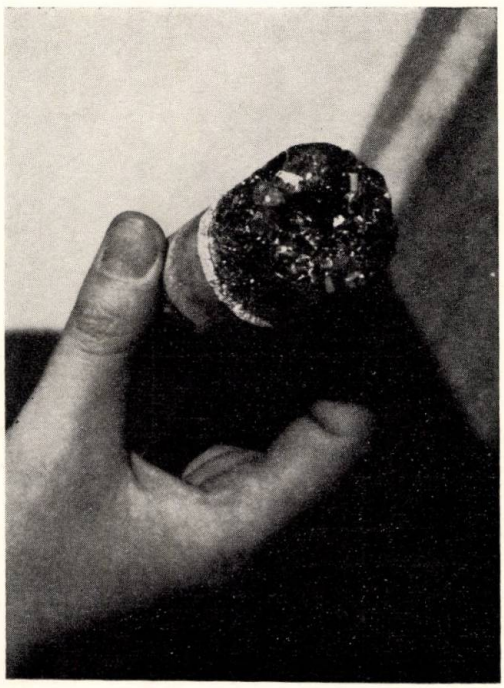


Fig. 2. Stibiu distilat.

Cele două sorturi de stibiu (indigen și import) al căror conținut de impurități a fost prezentat în tabela 2 au fost supuse distilării în condițiile de temperatură și presiune menționate. Datorită numărului mare și concentrației relativ ridicate a impurităților prezente în mod deosebit în stibiul indigen, s-a putut observa repartiția acestora în diferitele porțiuni de stibiu distilat și în reziduu. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelele 3 și 4. Analizînd aceste rezultate se constată că deosebit de eficace este distilarea în cazul în care impuritățile sînt reprezentate de elementele Cu, Ag, Fe, Al, care se concentrează în reziduu. Acest lucru este în concordanță cu datele presiunilor de vapori care sînt mult mai scăzute decît cea a stibiului. În cazul bismutului și plumbului rezultatele analizei spectrale nu indică o purificare avansată a stibiului de aceste elemente, fapt care se explică prin valorile apropiate ale presiunilor lor de vapori. Arsenul însoțește stibiul în concentrații de 10^{-1}—10^{-2}% gr. Datorită diferențelor mari între presiunile de vapori ale acestor două elemente era de așteptat ca arsenul să se concentreze în zonele superioare ale condensatorului. Această comportare a arsenului nu poate fi explicată decît datorită unor interacțiuni cu stibiul. În ceea ce privește celelalte impurități, Mg, și Si, nu se poate preciza comportarea lor în procesul distilării. Cunoașterea gradului de purificare a stibiului de aceste elemente este îngreuiată de faptul că ele sînt prezentate în electrozii de spectografie.

Influența numărului de distilări asupra purității stibiului

În lucrările efectuate s-a urmărit variația gradului de purificare a stibiului cu numărul de distilări. Cu această ocazie s-a stabilit că prima distilare este cea mai eficace, deoarece are ca efect îndepărtarea pînă la limitele 10^{-3}—10^{-4}% gr. a majorității elementelor prezente ca impurități în stibiu (tabela 4). Eficacitatea operației de distilare scade destul de mult la a doua și mai ales la a treia distilare.

Productivitate și randament

Viteza de distilare este factorul principal care influențează asupra productivității în cazul distilării unui metal. Ea depinde de temperatură, de puritatea

T a b

Nr. crt.	Temperatura, °C	Presiunea, mm Hg	Viteza de distilare, gr./cm³/h	Randament, %	Fracțiune de stibiu, cm	ELEMENTE		
						Ca	Pb	Ag
1	500	10^{-5}	0,0054	0,2	0— 7	10^{-1}	10^{-1},	10^{-4}
					7—10	NI	10^{-2}	NI
					reziduu	10^{-3}	p	10^{-2}
2	550	10^{-5}	0,16	23	0— 7	10^{-3}	10^{-1}	10^{-4}
					7—10	10^{-3}	10^{-1}—10^{-2}	10^{-4}
					reziduu	10^{-3}	p	10^{-2}
3	600	10^{-5}	2	52	0— 7	NI	10^{-1}—10^{-2}	NI
					7—10	NI	10^{-2}	NI
					reziduu 10	10^{-2}—10^{-3}	1—p	10^{-1}—10^{-2}
4	650	10^{-5}	4,9	75	0— 7	10^{-3}	5.10^{-2}	NI
					7—10	10^{-3}	10^{-3}	NI
					reziduu	10^{-3}	p	10^{-1}
5		10^{-2}—10^{-3}	3,6	73	0— 7	NI	10^{-2}—10^{-3}	10^{-4}
					7—10	10^{-3}	10^{-3}	NI
					reziduu	10^{-3}	p	10^{-1}
6	700	10^{-5}	24,5	85	0— 7	10^{-3}	10^{-1}—10^{-2}	10^{-4}
					7—10	10^{-3}	10^{-2}	NI
					reziduu	10^{-3}	zp	10^{-1}
7		10^{-2}—10^{-4}	20,2	85	0— 7	10^{-3}	10^{-1}—10^{-2}	NI
					7—10	10^{-3}	10^{-3}	NI
					reziduu	10^{-3}	p	10^{-2}

NOTĂ: Ni — neidentificat; p = procente; zp = zeci procente.

Tabela 4

Nr. crt.	Impurități în diferite fracțiuni, cm		Stibiu Firiza			Stibiu import	
			distilare I	distilare II	distilare III	distilare I	distilare II
1	Mg	0— 7	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}
		7—10	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}
		reziduu	10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
2	Pb	0— 7	10^{-1}—10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}—10^{-3}
		7—10	10^{-2}	NI	NI	10^{-2}	10^{-2}
		reziduu	p	p—10^{-1}	10^{-1}	p	10^{-1}—10^{-2}
3	Cu	0— 7	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
		7—10	10^{-3}—10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
		reziduu	zp	1—p	p	10^{-1}	10^{-4}
4	Ca	0— 7	10^{-3}	10^{-4}	NI	NI	NI
		7—10	10^{-3}	10^{-3}	NI	NI	NI
		reziduu	10^{-3}	10^{-2}—10^{-3}	10^{-2}—10^{-3}	10^{-3}	10^{-4}
5	Bi	0— 7	10^{-1}—10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	NI	NI
		7—10	10^{-1}—10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	NI	NI
		reziduu	p	p	p	10^{-2}	10^{-3}
6	Ag	0— 7	NI	NI	NI	NI	NI
		7—10	NI	NI	NI	NI	NI
		reziduu	10^{-2}	10^{-3}	NI	p	10^{-3}
7	As	0— 7	10^{-1}—10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	NI	NI
		7—10	p	p	p	10^{-2}	NI
		reziduu	NI	10^{-2}	10^{-2}	NI	NI
8	Fe	0— 7	10^{-4}	NI	NI	NI	NI
		7—10	10^{-4}	10^{-4}	NI	10^{-4}	NI
		reziduu	10^{-1}—10^{-2}	10^{-3}—10^{-4}	10^{-3}—10^{-4}	p	NI
9	Al	0— 7	NI	NI	NI	NI	NI
		7—10	10^{-3}	NI	NI	NI	NI
		reziduu	10^{-3}	10^{-2}—10^{-3}	NI	10^{-4}	10^{-4}
10	Si	0— 7	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
		7—10	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
		reziduu	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
11	Sn	0— 7	NI	NI	NI	10^{-2}	10^{-2}
		7—10	NI	NI	NI	10^{-2}	10^{-2}
		reziduu	10^{-2}—10^{-3}	10^{-3}	NI	p	10^{-2}

NI = neidentificat; p = procente.

e l a 3

IMPURITĂŢI % gr.							
Bi	As	Sn	Fe	Si	Cu	Al	Mg
10^{-1}	p	NI	10^{-4}	10^{-3}	10^{-3}–10^{-4}	10^{-3}–10^{-4}	10^{-3}
	p	NI	NI	NI	10^{-4}	NI	10^{-3}
10^{-1}	p—10^{-1}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-1}–1	10^{-2}	10^{-3}
10^{-1}	p—10^{-1}	NI	10^{-4}	10^{-3}	10^{-3}–10^{-4}	NI	10^{-3}
10^{-1}	p—10^{-1}	NI	10^{-4}	10^{-3}	10^{-3}–10^{-4}	NI	10^{-2}–10^{-3}
p—10^{-1}	p—10^{-1}	10^{-3}	10^{-3}–10^{-4}	10^{-3}	p	10^{-3}	10^{-2}
10^{-1}	10^{-1}	NI	NI	10^{-3}	10^{-4}	NI	10^{-3}
10^{-1}	p	NI	10^{-4}	10^{-3}	10^{-4}	NI	10^{-3}
p—10^{-1}	10^{-1}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	p—zp	10^{-3}	10^{-2}
10^{-1}	10^{-1}	NI	NI	10^{-3}	10^{-4}	NI	10^{-3}
10^{-1}	p	NI	NI	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
p	10^{-1}–10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}–10^{-3}	10^{-3}	p	10^{-3}	10^{-1}
10^{-1}–10^{-2}	10^{-2}	NI	NI	10^{-3}–10^{-4}	10^{-4}	NI	10^{-4}
10^{-1}–10^{-2}	p	10^{-3}	NI	10^{-3}–10^{-4}	10^{-3}–10^{-4}	NI	10^{-3}
p—zp	NI	10^{-2}	10^{-1}–10^{-2}	1—10^{-1}	1—p	1—10^{-1}	10^{-3}
10^{-1}	10^{-2}	NI	NI	10^{-3}	10^{-4}	NI	10^{-3}
10^{-1}–10^{-2}	p	NI	NI	10^{-3}	10^{-3}–10^{-4}	NI	10^{-3}
zp	NI	10^{-2}–10^{-3}	10^{-1}–10^{-2}	10^{-2}	zp	10^{-3}	10^{-3}
10^{-1}–10^{-2}	10^{-1}–10^{-2}	NI	10^{-4}	10^{-3}	10^{-4}	NI	10^{-3}
10^{-1}–10^{-2}	10^{-1}–10^{-2}	NI	10^{-4}	10^{-3}	10^{-3}–10^{-4}	10^{-1}	10^{-3}
p	NI	10^{-2}–10^{-3}	10^{-1}–10^{-2}	10^{-2}	zp	10^{-3}	10^{-3}

produsului supus distilării şi de mărimea suprafeţei de distilare.

În cursul lucrărilor experimentale s-a apreciat viteza de distilare cu ajutorul cantităţii de stibiu evaporată de pe unitatea de suprafaţă în intervalul de timp de o oră. Pentru a se putea determina modul în care este influenţată viteza de distilare de factorii menţionaţi, s-au efectuat experienţe variindu-se pe rînd aceşti parametri.

În tabela 3 se dau valorile vitezelor de distilare pentru stibiul tehnic Firiza în domeniul de temperatură 500—700°C la presiuni remanente în sistem de aproximativ 10^{-5} şi 10^{-2} mm Hg.

Puritatea produsului supus distilării are o puternică influenţă asupra vitezei de distilare. Acest lucru s-a observat supunîndu-se distilării cele două sorturi de stibiu (tehnic indigen şi tehnic import) cu grade diferite de puritate. S-a constatat astfel că viteza de distilare la temperatura de 700°C şi presiunea 10^{-2}—10^{-3} mm Hg are valoarea 5,6 g/cm²/h în cazul distilării stibiului indigen şi ajunge la 14,6 g/cm²/h atunci cînd este supus distilării, în aceleaşi condiţii, stibiul din import.

Însă viteza de distilare variază şi în funcţie de mărimea suprafeţei de evaporare. Astfel, pentru stibiul tehnic de import viteza de distilare este de 14,6 g/cm²/h la o suprafaţă de 10 cm² a creuzetului şi creşte pînă la 24 g/cm²/h dacă se lucrează cu un creuzet a cărui suprafaţă este de 28 cm² (la temperatura de 700°C şi presiunea de 10^{-2}—10^{-3} mm Hg).

Randamentele atinse pentru prima distilare sînt cuprinse între 85 şi 87% şi cresc la a doua şi la a treia distilare.

Concluzii

1. Dintre metodele indicate în literatura de specialitate pentru purificarea stibiului s-a ales ca primă etapă distilarea în vid, care asigură îndepărtarea majorităţii impurităţilor.

2. Metoda distilării în vid s-a dovedit eficace în cazul folosirii ca materie primă a stibiului indigen obţinut ca produs secundar la rafinarea electrolitică a nămolurilor de plumb, deoarece după o singură distilare se obţine stibiu cu un conţinut de peste 99%, care are numeroase utilizări în special în industria electrotehnică şi tipografică.

3. Aplicarea succesivă a distilărilor are un efect considerabil asupra purităţii şi este necesară cînd se urmăreşte obţinerea stibiului de înaltă puritate.

Bibliografie

1. Popper, Liebigs. În: Ann., **233**, nr. 154, 1886.
2. Groschuff, Z. În: Anorgan. Chem. **103**, 1918, p. 176.
3. Vilhard şi McAlpine. În: J. Am. Chem. Soc., **43**, 1921, p. 797.
4. Petrov, D. A. În: Neorg. Himii, **IV**, 1959, p. 1 970.
5. Szep, S. şi Endrõi, O. În: Magy. Kem. Folyoirat, **64**, nr. 11, 1958, p. 409.
6. Rajesky, Fr. Brevet R.S.C., 105621, 15 noiemb., 1962.
7. Roland, M. J. Brevet francez, nr. 1305488, 27 febr. 1962.
8. Turasy, Al. În: Rev. Chim., nr. 3, 1965.
9. Denil, F. şi Gaislova, V. În: Collection Czechoslov. Chem. Commun, **XXV**, nr. 8, 1960, p. 2 263.
10. Schnall, N. A. În: Z. Metallkunde, **46**, nr. 1, 1955, p. 58.
11. Pfann, W. S. În: J. Met., **6**, nr. 6, 1954, p. 762.
12. Vigdorovici, N. A. În: Izv. Acad. Nauk S.S.S.R., Metallografia i toplivo, nr. 2, 1961, p. 72.

NOTĂ: Analizele spectrale au fost executate în Laboratorul de analize ICECHIM de către M. Frimescu.

O. Creangă, Gh. I. Constantinescu şi Irina Constantinescu

VALORIFICAREA ACIDULUI CLORHIDRIC REZIDUAL DIN INDUSTRIA ORGANICĂ, CU AJUTORUL MINEREURILOR SĂRACE ÎN MANGAN*

În industria sintezelor organice rezultă cantităţi însemnate de acid clorhidric deşeu, impurificat cu substanţe organice. Din cauza concentraţiei scăzute (10—20%) şi a prezenţei impurităţilor organice, acidul clorhidric rezidual îşi găseşte cu greu utilizări în procesul de producţie, cu eficienţă economică asigurată.

Deoarece necesarul de acid clorhidric pe piaţa mondială este acoperit, valorificarea acidului clorhidric rezidual se face prin folosirea lui în locul clorului în anumite fabricaţii, ca, de exemplu: adiţia la acetilenă, esterificarea metanolului, oxiclorurarea etilenei etc.

Folosirea în aceste reacţii a acidului clorhidric rezidual recuperat ca înlocuitor al clorului, nu reuşeşte să consume întreaga cantitate de acid, existînd deci pierderi însemnate de acid clorhidric, respectiv de clor.

O pierdere de acid clorhidric o constituie şi evacuarea în apele curgătoare a acidului clorhidric rezidual, deoarece acestea necesită o neutralizare prealabilă, pentru a se evita impurificarea lor.

Se impune deci problema găsirii unor noi posibilităţi de recuperare a acidului clorhidric rezidual.

Procedeele de valorificare a acidului clorhidric rezidual, indicate în literatura de specialitate, pot fi grupate în două categorii [1]:

1. Procedee bazate pe oxidarea acidului clorhidric.
2. Procedee electrolitice.

Procedeele de recuperare a acidului clorhidric prin oxidarea acestuia au la bază metoda Deacon (1861).

Acest procedeu se baza pe oxidarea acidului clorhidric cu aer în prezenţa catalizatorului de clorură cuprică pe un suport poros. Randamentele de conversie sînt: la 300°C—85%; la 450°C—66% şi la 550°C—58% [2].

În formă iniţială acest procedeu prezenta o serie de dezavantaje care nu permiteau folosirea lui în condiţii economice. Dintre acestea se menţionează temperatura de 500—600°C, necesară unei viteze de reacţie satisfăcătoare, micşorează randamentul de conversie; la această temperatură, clorura cuprică îşi pierde repede activitatea, iar volatilitatea ei este apreciabilă.

Diferitele îmbunătăţiri aduse procedeului Deacon se referă la utilizarea unor catalizatori mai puţin sensibili la temperatură, care pot fi reactivaţi şi care permit desfăşurarea procesului la o temperatură mai scăzută.

Alan — Mann [3] au preparat un catalizator format dintr-o suspensie apoasă de hidroxid de cupru proaspăt precipitat, pentaoxid de vanadiu, oxid de beriliu, triclorură de stibiu, hidroxid de magneziu şi caolin, care permit efectuarea oxidării la 385—435°C.

Alţi cercetători [4, 5, 6, 7], în vederea recuperării acidului clorhidric rezidual sub formă de clor, au preparat o serie de catalizatori care au permis o îmbunătăţire a procedeului Deacon.

Dintre aceştia, rezultate bune au dat amestecurile de $CuCl_2$ 72% + KCl 28% [8], sau $MnCl_2$ 80% + KCl 20% [9] sau $FeCl_3$ 70% + KCl 30% [10].

Un alt procedeu care a fost pus la punct în Franţa [11] s-a bazat tot pe oxidarea acidului clorhidric folosind ca oxidant acidul azotic. Acidul clorhidric gazos reacţionează la 80°C cu amestecul de acid azotic 40% şi acid sulfuric 50%. Amestecul de clor şi tetraoxid de azot rezultat este lichefiat şi separat prin distilare fracţionată. Walter [12], în locul acidului azotic, a folosit bioxidul de azot.

Aceste procedee nu şi-au găsit aplicaţii industriale deoarece clorul care rezultă este impurificat cu oxizi de azot.

De asemenea şi procedeele cu două faze, care au folosit clorurile metalice drept catalizatori şi vehiculanţi, au avut drept scop recuperarea acidului clorhidric prin oxidare.

În prima fază, acidul clorhidric reacţionează cu oxidul feric, iar în a doua fază, clorura ferică rezultată pune în libertate clorul, prin încălzire, în prezenţa aerului.

Ca vechiculanţi ai clorului s-au mai folosit un amestec granulat de $FeCl_3$, KCl şi $CuCl_2$ [13] şi un amestec de $FeCl_3$, $CdCl_3$, KCl [14].

Pentru a se remedia inconvenientul pe care îl prezintă procedeele de oxidare prin care nu se transformă integral acidul clorhidric, s-a propus utilizarea unor acceptori de clor, în acest mod putîndu-se

* Lucrare prezentată la a III-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, 27—30 iunie 1966.

realiza concomitent oxidarea acidului clorhidric cu o reacție de clorurare [15].

P r a h l [16], folosind ca acceptor benzenul, a pus la punct un procedeu de fabricare a fenolului.

M a t h i e s o n [17], plecînd de la hidrocarburi saturate (etan) și acid clorhidric rezidual, a obținut clorură de etil. De asemenea, au fost folosite și hidrocarburi olefinice.

Nici aceste procedee nu și-au găsit aplicabilitatea practică, datorită corosivității mari a produselor.

În ceea ce privește procedeul electrolitic, acesta este considerat ca fiind cel mai modern.

Multiplele variante studiate pornesc de la același principiu, și anume de trecere continuă a acidului clorhidric printr-un electrolizor, în care electrolitul se diluează, și printr-un absorber, în care acidul clorhidric apos se îmbogățește prin dizolvarea acidului clorhidric gazos, care urmează să fie preluat.

Acest procedeu a fost studiat pentru prima dată de către Messner și a fost aplicat în Germania în anul 1943.

În prezent, după procedeul D e N o r a [18] în S.U.A. și Italia și după procedeul H o e c h s t-U h d e [19] în Germania, s-au realizat instalații electrolitice de valorificare a acidului clorhidric rezidual.

Procedeele electrolitice nu sînt universal aplicabile economic momentan, datorită costului ridicat al energiei electrice.

Din cele menționate rezultă că în prezent nu există un procedeu a cărui eficiență economică să justifice aplicarea pe scară industrială.

În țara noastră, pentru valorificarea acidului clorhidric rezidual a fost experimentat, la Combinatul chimic-Borzești, un procedeu de neutralizare a acestuia cu piatră de var, pentru obținerea clorurii de calciu, procedeu care nu rezolvă decît parțial această problemă.

În continuare vor fi expuse rezultatele unor încercări experimentale de laborator, care duc la stabilirea unei tehnologii noi de recuperare a acidului clorhidric rezidual, concomitent cu valorificarea minereurilor sărace de mangan.

Bazele procesului tehnologic (fig. 1)

Reacția care stă la baza procedeului este:

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Această reacție este utilizată în procedeul Weldon pentru obținerea clorului.

În reacție se folosesc minereuri sărace, cu un conținut în mangan de circa 21%, de tip piroluzită, rezultate din exploatările miniere de la Iacobeni—Vatra Dornei, minereuri care nu se folosesc în mod frecvent la extragerea manganului.

Minereul, care se prezintă sub formă de bulgări de diferite dimensiuni, se macină *1* pînă la o finețe de 0,25 mm (sita de 560 ochiuri/cm²).

Atacul minereului cu acid clorhidric rezidual se realizează într-un vas închis etanș *3* confecționat din material antiacid, prevăzut cu agitator *4* și manta de încălzire *5*.

Din reacție rezultă clor gazos, care este captat, uscat și utilizat în diferite scopuri.

Pulpa rezultată conținînd clorură de mangan și clorură ferică în soluție se filtrează *7* pentru îndepărtarea minereului neatacat. Într-un vas de reacție *8* soluția filtrată este supusă unei operații de neutralizare, pentru separarea fierului. Neutralizarea se face cu ajutorul unei soluții-tampon compusă din clorură de amoniu și hidroxid de amoniu.

Precipitatul de hidroxid feric se calcinează *10*, obținîndu-se oxidul feric.

Soluția de clorură de mangan este trecută într-un vas de reacție *12*, prevăzut cu agitator și manta de încălzire, unde este tratată cu hidroxid de calciu obținut într-o tobă specială de stingere a varului *13*.

În timpul reacției:

$$MnCl_2 + Ca(OH)_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow MnO_2 + CaCl_2 + H_2O$$

se introduce aer pentru oxidarea manganului și ușurarea filtrării.

Filtrarea soluției se face în momentul în care bioxidul de mangan de puritate ridicată rămîne pe filtrul *14*. Bioxidul de mangan se usucă într-un uscător cu funcționare periodică la presiune normală *15*, după care poate fi utilizat în diferite scopuri industriale.

Soluția se încălzește la fierbere într-un evaporator concentrator *16* pentru obținerea clorurii de calciu cristalizată ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) și pentru recuperarea amoniacului folosit la separarea fierului.

Procedeul experimentat dă posibilitatea unei valorificări complexe a acidului clorhidric rezidual și a minereurilor sărace în mangan; se recuperează peste 95% din acidul clorhidric rezidual, din care circa 25% sub formă de clor și circa 75% sub formă de clorură de calciu. Manganul conținut în mine-

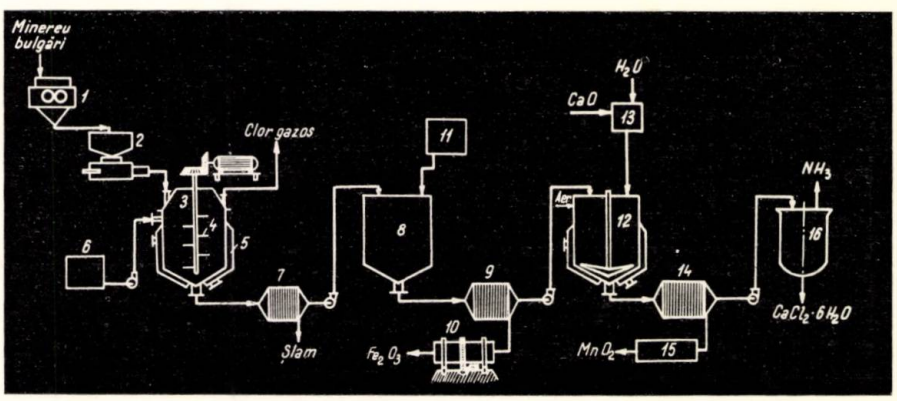


Fig. 1. Instalație pentru recuperarea acidului clorhidric cu ajutorul minereurilor sărace în mangan:

1 — concasor cu valțuri; *2* — cîntar dozator; *3* — reactor; *4* — agitator cu palete; *5* — manta de încălzire; *6* — rezervor HCl 20%; *7* — filtru; *8* — vas de neutralizare; *9* — filtru; *10* — cuptor rotativ; *11* — vas pentru soluția-tampon; *12* — vas de precipitare; *13* — rezervor pentru prepararea apei de var; *14* — filtru; *15* — uscător; *16* — evaporator concentrator.

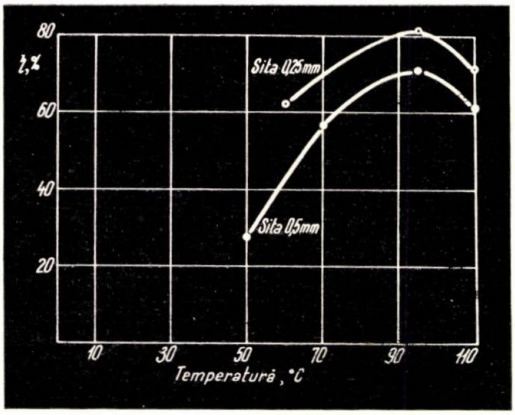


Fig. 2. Variaţia randamentului reacţiei dintre HCl 20% şi minereul sărac în mangan, funcţie de temperatură.

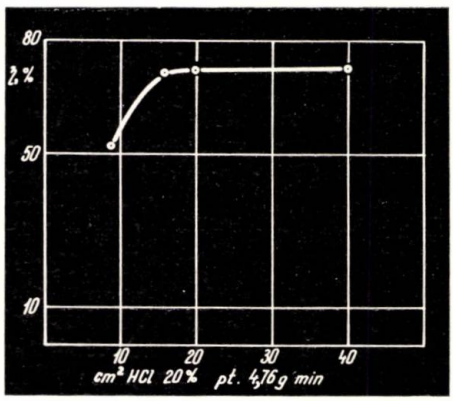


Fig. 3. Variaţia randamentului reacţiei dintre HCl 20% şi minereul sărac în mangan, funcţie de raportul între reactanţi.

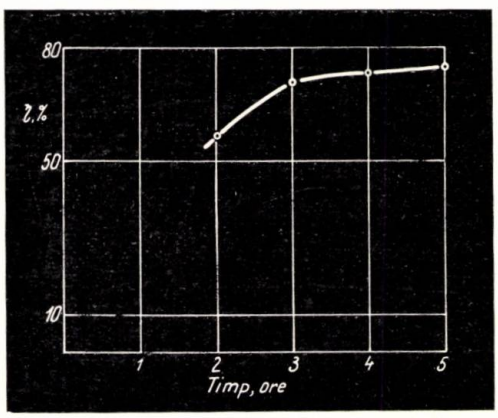


Fig. 4. Variaţia randamentului reacţiei dintre HCl 20% şi minereul sărac în mangan, funcţie de timp.

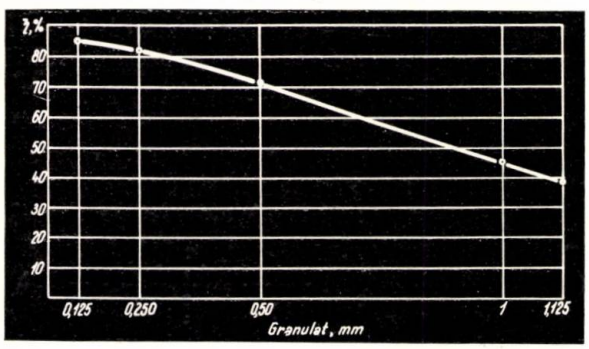


Fig. 5. Variaţia randamentului reacţiei dintre HCl 20% şi minereul sărac în mangan, funcţie de granulometrie.

reurile sărace este valorificat în proporţie de circa 70—80%, iar fierul conţinut în minereu, în proporţie de 95—98%.

Determinări experimentale

Studiul de laborator al valorificării acidului clorhidric rezidual cu ajutorul minereurilor sărace în mangan a cuprins următoarele trei faze:

1. Studiul parametrilor care influenţează reacţia dintre acidul clorhidric şi minereul de mangan:
   a) temperatură;
   b) raportul dintre reactanţi;
   c) timpul de contact;
   d) granulaţia şi agitarea.
2. Studiul condiţiilor optime de separare a fierului de mangan în soluţie.
3. Studiul condiţiilor optime de precipitare a bioxidului de mangan din soluţie.

Determinările au fost efectuate folosind acid clorhidric de concentraţie 20% şi minereu de mangan cu următoarea compoziţie:

SiO_2	— 41,15%	Mg	— 0,56%
R_2O_3	— 19,15%	Mn	— 21,1%
Fe	— 12,42%	P	— 0,41%
Ca	— 0,63%	S total	— 0,02%

a) Influenţa temperaturii (fig. 2) s-a studiat în intervalul 50—110°C, lucrîndu-se cu 4,76 g minereu (21% Mn) şi 17 cm^3 HCl 20%. Timpul de contact a fost de 3 ore. S-au efectuat determinări granulometrice ale minereului de 0,25 şi 0,50 mm. Rezultatele arată că temperatura optimă pentru desfăşurarea reacţiei este cuprinsă între 90 şi 100°C, cînd se obţine un randament de circa 80% mangan extras sub formă de clorură de mangan.

b) Influenţa raportului între reactanţi (fig.3). S-a variat cantitatea de acid clorhidric cu concentraţia de 20%, de la 10 la 40 cm^3, timpul de contact fiind de 3 ore, iar temperatura de 95°C. Determinările au arătat că se poate obţine un randament maxim, folosind — pentru 4,76 g minereu — 17 cm^3 HCl 20% (3 590 cm^3 HCl 20% pentru 1 kg minereu cu 21% Mn şi 12,4% Fe), ceea ce corespunde unui raport stoichiometric.

c) Influenţa timpului de contact asupra reacţiei între acidul clorhidric rezidual şi minereul de mangan (fig. 4). S-a urmărit influenţa timpului de contact, variindu-se între 2 şi 5 ore, pentru probe de 4,76 g minereu de granulaţie 0,50 mm şi 17 cm^3 HCl 20%, la temperatura de 95°C. Rezultatele obţinute arată că pînă la un timp de contact de 2 ore, randamentul reacţiei rămîne scăzut. Timpul optim de contact este de 3 ore.

d) Influenţa granulaţiei minereului (fig. 5). Luîndu-se în lucru probe de 4,76 g minereu şi 17 cm^3 HCl 20%, timp de contact 3 ore, la temperatura de 95°C, granulaţia minereului s-a variat de la 0,125 pînă la 1,25 mm.

Se apreciază că granulometria de 0,25 mm (sita de 560 ochiuri/cm^2) este cea mai indicată, pentru obţinerea unui randament convenabil al reacţiei. De asemenea, şi agitarea are un rol important în desfăşurarea reacţiei. Agitarea mecanică duce la amestecarea intimă a reactanţilor şi la eliminarea rapidă a fazei gazoase rezultate, ceea ce permite ca

viteza de reacție să rămînă cît mai constantă în timpul desfășurării reacției.

Pentru un randament de conversie a minereului de peste 80%, în timpul reacției s-a degajat o cantitate de clor gazos care reprezintă 25% din acidul clorhidric 20% intrat în reacție. Restul de acid clorhidric 20% a trecut în faza a doua a procesului fie sub formă de clorură de mangan, fie sub formă de clorură ferică, fie sub formă de acid clorhidric nereacționat.

În cea de a doua fază a procesului are loc îndepărtarea fierului, care se realizează prin neutralizarea soluției, cînd la un *p*H mai mare de 6,3 precipită cantitativ hidroxidul feric. Neutralizarea s-a realizat utilizînd o soluție-tampon de *p*H = 8,2 (18,3 cm³ NH_4Cl 0,2 m + 1,7 cm³ NH_4OH 0,2 m). Consumul de soluție-tampon pentru 5 cm³ soluție de 3 cm³. După calcinare s-a obținut 0,80 g Fe_2O_3/4,76 g minereu, ceea ce reprezintă un randament de 98%.

În cazul în care nu se urmărește obținerea unui oxid de mangan pur, faza de neutralizare nu mai este necesară.

În faza a treia, reacția de precipitare a manganului din soluție cu lapte de var decurge cantitativ, cu un randament de 99—100%, la 50—60°C, prin insuflare de aer, reactanții fiind luați în raport stoichiometric [la 1 cm³ soluție care conține 0,00036 g Mn sub formă de $MnCl_2$ și 0,009 g NH_4Cl se folosesc 6 cm³ apă de var, care conține 0,0062 g $Ca(OH)_2$]. Bioxidul de mangan pur este separat pe filtru și uscat. Soluția de clorură de calciu, avînd o concentrație de 20%, se concentrează prin fierbere, cînd se obține $CaCl_2.6H_2O$ cristalizat.

Concluzii

Recuperarea acidului clorhidric rezidual după procedeul propus decurge cu un randament de peste 95%, concomitent cu valorificarea minereurilor sărace în mangan.

Condițiile optime de lucru sînt următoarele:

— Reacția între acidul clorhidric rezidual și minereul de mangan să aibă loc la o temperatură de 95°C.

— Raportul între reactanți: 3 500 cm³ HCl 20% pentru 1 kg minereu cu 21% Mn și 12,5% Fe.

— Timpul de contact: 3 ore.

— Granulația minereului: 0,25 mm (sita de 560 ochiuri/cm²).

— Agitare în timpul reacției.

— Separarea fierului din soluție să se facă la un *p*H cuprins între 7 și 8,2.

— Precipitarea bioxidului de mangan cu ajutorul laptelui de var să se facă la 50—60°C, cu insuflare de aer, reactanții fiind în raport stoichiometric.

Față de procedeele clasice, aceasta prezintă o serie de avantaje, și anume:

— temperatură de reacție scăzută;

— neutilizare de catalizatori;

— consum scăzut de energie electrică;

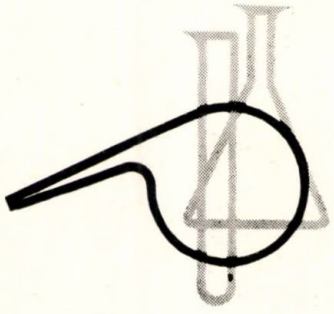
— utilaje simple;

— obținerea unor produse secundare valoroase (MnO_2, Fe_2O_3, Cl_2Ca).

Aceste avantaje asigură procedeului propus o aplicabilitate practică cu eficiență economică sporită.

Bibliografie

1. Mayor, Y. În: Chem. Rundscau, nr. 24, 1964.
2. Arnold, C. W. și Kohe, K. A. În: Chem. Eng. Progr., **48**, nr. 6, 1952.
3. Alan-Mann, N. Brevet american 2191980, 1940.
4. Bedague, P. și Baumagartner, P. Brevet francez 129476, 1962.
5. Banner, R. C. și Perrin, T. S. Brevet american 2678259, 1954.
6. Kellogg, M. W. Brevet francez 1266251, 1961.
7. Miller, H. S. Brevet american 2204733, 1940.
8. * * * BASF. Brevet german 857633, 1952.
9. * * * BASF. Brevet german 873688, 1953.
10. * * * BASF. Brevet german 873689, 1953.
11. Baumagartner, P. și Duhaut, P. Brevet francez 1314359, 1962.
12. Walter, H. I. Brevet american 2878105, 1959.
13. Pye, A. J. și Joseph, W. I. Brevet american 2577808, 1951.
14. Grosvenar, M. W. Brevet american 2206399, 1940.
15. Mayor, I. În: Chem Rundschau, nr. 7, 1965.
16. Prahl, W. Brevet german 682576, 1930.
17. Mathieson, O. Brevet american 1834527, 1959.
18. Oronzio de Nara. Brevet francez 1273893, 1961.
19. * * * Cl_2 et H_2 à partir d'HCl par électrolyse, — notice technique. În: Hidrocarbon Processing and Petroleum Refiner, **42**, nr. 11, 1963.
20. Pozin, M. E. Tehnologia sărurilor minerale, Goshimizdat, Moscova. 1963.
21. * * * Recuperarea clorurii de mangan cu puritate ridicată. Brevet american 3120955, 1964.
22. Nossen, Er. În: Ind Eng. Chem, **43**, nr. 7, 1951.



D. Dobrinescu

Calculul vitezelor de sedimentare și fluidizare în cazul particulelor sferice

Pe baza datelor clasice, teoretice și experimentale ale sedimentării particulelor sferice individuale și a unor date experimentale existente în literatura de specialitate, referitoare la sedimentarea și fluidizarea straturilor de particule sferice, se construiește o diagramă $f = \varphi$ (Ar) (f — coeficientul de frecare la sedimentarea particulelor sferice individuale), se stabilește o relație criterială generală de forma $Re = C \cdot Ar^n \cdot \varepsilon^m$ (ε—fracția volumetrică a fazei continue într-un strat de particule) și se definesc regimurile caracteristice de sedimentare și fluidizare prin valorile produsului $Ar \cdot \varepsilon^p$.

Se indică modul de aplicare a relației generale stabilite și a diverselor sale forme particulare, pentru calcularea directă a vitezelor de sedimentare (a particulelor sferice individuale sau în strat) și a vitezelor caracteristice (maximă, intermediare și minimă) ale fluidizării, omogenă și staționară.

1. Stabilirea relației generale a sedimentării particulelor sferice

1. 1. *Cazul particulelor individuale*

În teoria clasică a sedimentării unei particule sferice în cîmp gravitațional și în regim stabilizat, din egalarea expresiilor celor două forțe în echilibru, forța activă și forța de frecare, s-a stabilit relația coeficientului de frecare:

$$f = \frac{4 \cdot d \cdot g \cdot \Delta\rho}{3 \cdot \rho_c \cdot w^2} \tag{1}$$

și, corespunzător, relația vitezei de sedimentare [3, 4, 8, 18]:

$$w = \sqrt{\frac{4 \cdot d \cdot g \cdot \Delta\rho}{3 \cdot f \cdot \rho_c}} \tag{2}$$

Înlocuind în relația (1) pe w cu valoarea sa rezultată din expresia criteriului Re:

$$w = \frac{Re \cdot \mu_c}{d \cdot \rho_c} = \frac{Re \cdot \nu_c}{d}$$

se obține o relație simplă, care corelează coeficientul de frecare cu criteriile Ar și Re:

$$f = \frac{4}{3} \cdot \frac{d^3 \cdot \rho_c^2 \cdot g}{\mu_c^2} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho_c} \cdot \frac{1}{Re^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{Ar}{Re^2} \tag{3}$$

Valorile experimentale ale coeficientului de frecare sînt prezentate în literatura de specialitate fie sub formă de tabele, fie grafic, în funcție de valorile criteriului Re [3, 4, 8, 15, 18].

Calculul vitezei de sedimentare, parametru care în mod obișnuit nu este cunoscut în procesele de sedimentare, cu ajutorul relației (2) și al tabelelor sau graficelor $f = \varphi$ (Re), nu se poate face direct, deoarece la citirea lui f este necesar să se cunoască valoarea lui w.

Cu ajutorul relației (3), calculînd valorile lui Ar, corespunzătoare diverselor perechi de valori f-Re, se poate stabili variația lui f, în funcție de Ar. În figurile 1 și 2 este prezentată variația $f = \varphi$ (Ar), dedusă pe baza perechilor de valori f-Re, redate sub formă de tabele în literatura de specialitate [15].

Cu ajutorul relației (2) și al diagramelor prezentate în figurile 1 și 2, se poate calcula, direct și corect, viteza de sedimentare a particulelor sferice individuale (Ar, spre deosebire de Re, nu conține pe w).

Deoarece curba experimentală clasică $f = \varphi$ (Re) nu se poate exprima analitic printr-o relație simplă (în întregime), s-a recurs la fragmentarea ei și la stabilirea unor relații simple, pentru fiecare fragment în parte. Dintre numeroasele relații existente, cele mai simple și corecte s-au dovedit a fi următoarele [3, 4, 8, 16, 18]:

a) Relația lui G. G. Stokes, pentru valori mici ale criteriului Re:

$$f = \frac{24}{Re} \tag{4}$$

b) Relația lui J. Allen, pentru valori medii ale criteriului Re:

$$f = \frac{18{,}5}{Re^{0{,}6}} \tag{5}$$

c) Relația lui I. Newton, pentru valori mari ale criteriului Re:

$$f = \frac{0{,}44}{Re^0} = 0{,}44 \tag{6}$$

Pentru fiecare regim de sedimentare în parte, relația (3) și relațiile caracteristice $f = \varphi$ (Re) permit, prin eliminarea lui f, stabilirea unor relații de tipul $Re = \varphi$ (Ar).

a. *Pentru regimul de sedimentare* Stokes:

$$f = \frac{4}{3} \cdot \frac{Ar}{Re^2} = \frac{24}{Re}$$

$$Re = \frac{4}{3 \cdot 24} \cdot Ar = 0{,}0555 \cdot Ar \tag{7}$$

Fig. 1. Variația coeficientului de frecare f, în funcție de criteriul Ar, la sedimentarea particulelor sferice individuale, pentru valori Ar = 1,8—1 350.

b. *Pentru regimul de sedimentare* Allen:

$$f = \frac{4}{3} \cdot \frac{Ar}{Re^2} = \frac{18,5}{Re^{0,6}}$$

$$Re = \left(\frac{4}{3 \cdot 18,5}\right)^{1/1,4} \cdot Ar^{1/1,4} = \\ = 0,153 \cdot Ar^{0,714} \qquad (8)$$

c. *Pentru regimul de sedimentare* Newton:

$$f = \frac{4}{3} \cdot \frac{Ar}{Re^2} = 0,44$$

$$Re = \left(\frac{4}{3 \cdot 0,44}\right)^{0,5} \cdot Ar^{0,5} = 1,74 \cdot Ar^{0,5} \qquad (9)$$

Se constată că procesul de sedimentare a unei particule sferice individuale se poate exprima cantitativ printr-o relație criterială de forma:

$$Re = C \cdot Ar^n \qquad (10)$$

în care constanta C și exponentul n au valori diferite în cele trei regimuri caracteristice de sedimentare.

Corelarea criteriilor Ar și Re, în cazul sedimentării particulelor individuale, nu reprezintă o noutate. Diagramele construite de P. V. Liașcenko, F. A. Zenz și G. Biess și H. Viehweg sînt și ele, de fapt, corelări indirecte ale acelorași criterii de similitudine [2, 8, 18, 19].

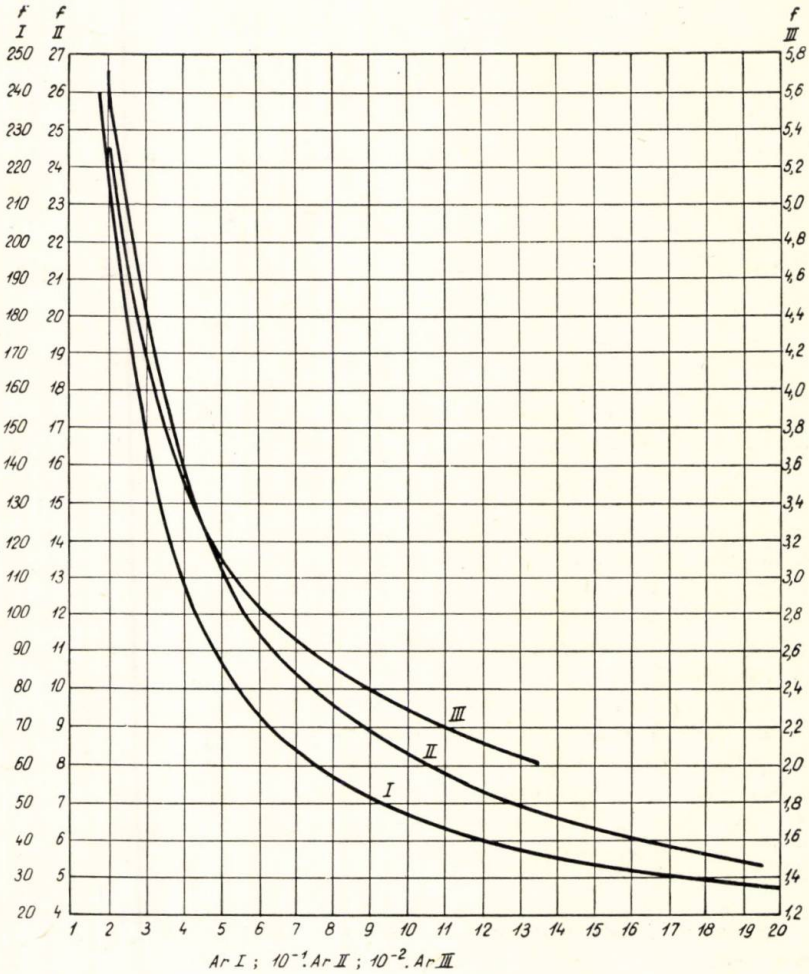
Limita inferioară de aplicabilitate a relației Stokes se exprimă obișnuit prin Re = 0,001. Acestei valori îi corespunde:

$$Ar = \frac{Re}{0,0555} = \frac{0,001}{0,0555} = 1,8 \cdot 10^{-2}$$

Valoarea criteriului Ar, la limita dintre regimurile Stokes și Allen, poate fi calculată cu ajutorul relațiilor (7) și (8):

$$Re = 0,0555 \cdot Ar = 0,153 \cdot Ar^{0,714}$$

$$Ar = \left(\frac{0,153}{0,0555}\right)^{1/0,286} = 34,6$$



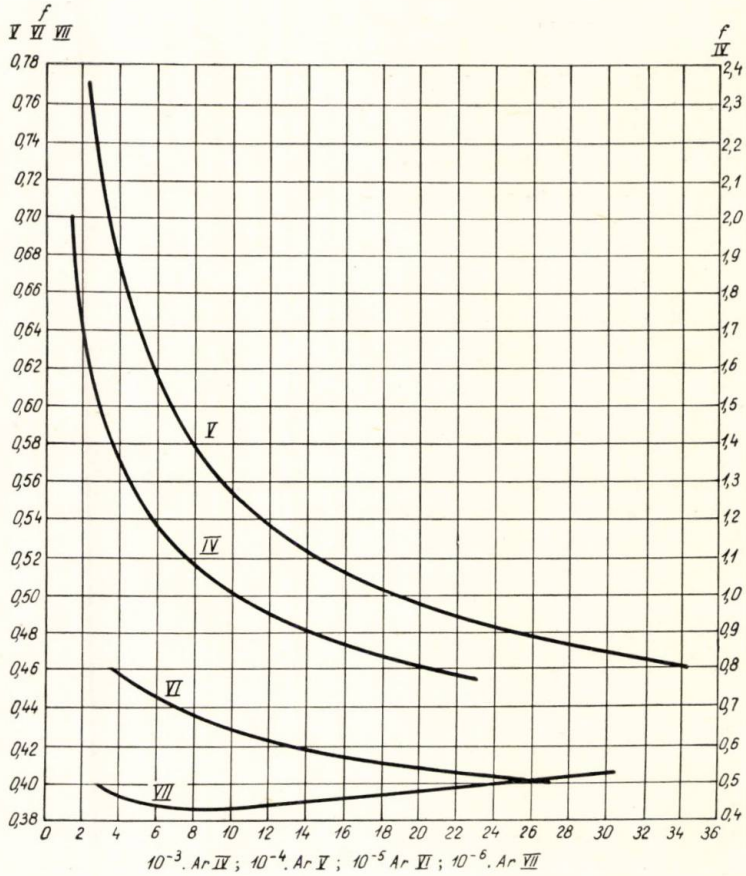


Fig. 2. Variația coeficientului de frecare f, în funcție de criteriul Ar, la sedimentarea particulelor sferice individuale, pentru valori Ar = 1 350—3,04 · 10^6.

Asemănător, rezultă și limita dintre regimurile Allen și Newton:

$$Re = 0{,}153 \cdot Ar^{0{,}714} = 1{,}74 \cdot Ar^{0{,}5}$$

$$Ar = \left(\frac{1{,}74}{0{,}153}\right)^{1/0{,}214} = 8{,}55 \cdot 10^4$$

Limita superioară de aplicabilitate a relației Newton se exprimă obișnuit prin $Re = 10^5$. Acestei valori îi corespunde:

$$Ar = \left(\frac{Re}{1{,}74}\right)^2 = \left(\frac{10^5}{1{,}74}\right)^2 = 3{,}3 \cdot 10^9$$

Relația (10) permite calcularea directă a vitezei de sedimentare, cu exactitatea oferită de expresiile coeficientului de frecare utilizate la deducerea ei.

1. 2. *Cazul straturilor de particule*

În cazul sedimentării straturilor de particule, s-a constatat o frînare reciprocă a particulelor, deci o creștere a coeficientului de frecare, respectiv o scădere a vitezei de sedimentare, o dată cu creșterea fracției volumetrice a fazei disperse, respectiv cu scăderea fracției volumetrice a fazei continue ε [1, 13].

În continuare, se urmărește stabilirea unei relații pentru calculul sedimentării straturilor de particule sferice, în care va apărea ca parametru și fracția volumetrică a fazei continue. Se pornește de la datele experimentale obținute de cercetătorii T. S. Mertes — H. B. Rhodes, R. H. Wilhelm — M. Kwauk, W. K. Lewis — E. R. Gilliland — W. C. Bauer și H. H. Steinour în studiul sedimentării sau al fluidizării, la sisteme gaz-solid sau lichid-solid. Aceste date experimentale au fost prezentate grafic de către F. A. Zenz [19] prin curbe de $\varepsilon = ct$, într-o diagramă avînd pe ordonată $(Re/f)^{1/3}$, iar pe abscisă $(f.Re^2)^{1/3}$. Din diagrama lui Zenz, pentru diverse valori ale lui Re și ale lui ε, au fost deduse valorile corespunzătoare ale criteriului Ar.

Avînd în vedere forma generală a relației criteriale a sedimentării particulelor sferice individuale, dedusă anterior:

$$Re = C \cdot Ar^n$$

s-a considerat ca satisfăcătoare, pentru sedimentarea straturilor de particule sferice, o relație de forma generală:

$$Re = C\,(Ar \cdot \varepsilon^p)^n \qquad (11)$$

Prin încercări succesive, dîndu-se lui p diverse valori numerice, s-a căutat acea valoare a lui p, la care, într-o diagramă log Re — log $(Ar \cdot \varepsilon^p)$, datele experimentale duc la puncte plasate cît mai aproape de dreptele reprezentate de relațiile (7), (8) și (9). S-a ajuns la concluzia că valoarea $p = 4{,}9$ este cea mai corectă și că relația (11), în care $p = 4{,}9$, exprimă cantitativ satisfăcător procesele de sedimentare a straturilor de particule sferice.

În consecință, relațiile criteriale, caracteristice celor trei regimuri de sedimentare, sînt următoarele:

a) *Pentru regimul de sedimentare* Stokes:

$$Re = 0{,}0555 \cdot Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9} \qquad (12)$$

Relația se aplică în domeniul $Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9} = 1{,}8 \cdot 10^{-2}$ — — 34,6 (relația și domeniul de aplicabilitate provin din corespondentele lor, de la sedimentarea particulelor individuale, în care Ar s-a înmulțit cu $\varepsilon^{4{,}9}$).

b) *Pentru regimul de sedimentare* Allen:

$$Re = 0{,}153\,(Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9})^{0{,}714} = 0{,}153 \cdot Ar^{0{,}714} \cdot \varepsilon^{3{,}5} \qquad (13)$$

Relația se aplică în domeniul $Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9} = 34{,}6$— —$8{,}55 \cdot 10^4$.

c) *Pentru regimul de sedimentare* Newton:

$$Re = 1{,}74\,(Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9})^{0{,}5} = 1{,}74\,.\,Ar^{0{,}5} \cdot \varepsilon^{2{,}45} \qquad (14)$$

Relația se aplică în domeniul $Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9} = 8{,}55 \cdot 10^4$— — $3{,}3 \cdot 10^9$.

Se constată că relațiile menționate și domeniile lor de aplicabilitate capătă, pentru $\varepsilon = 1$, expresiile corespunzătoare sedimentării particulelor individuale (ε are o valoare practic egală cu 1, la sedimentarea unei particule individuale, în faze continue conținute în vase de dimensiuni relativ mari).

În figura 3 s-a reprezentat variația lui Re, în funcție de Ar și ε, conform relațiilor (12), (13) și (14), corespunzătoare celor trei regimuri caracteristice de sedimentare.

Din cele expuse se poate trage concluzia că procesele de sedimentare a particulelor sferice, individuale sau în strat, pot fi exprimate cantitativ printr-o relație criterială de forma generală:

$$Re = C \cdot Ar^n \cdot \varepsilon^m \qquad (15)$$

În tabela 1 sînt prezentate valorile numerice ale constantei și exponenților conținuți în această relație, precum și limitele de definire a celor trei regimuri caracteristice de sedimentare.

Relația generală (15) a fost stabilită pe baza datelor experimentale existente în literatura de specialitate, și rezultatele calculelor efectuate cu ajutorul ei sînt în bună concordanță cu datele de la care s-a pornit inițial.

Forma particulară a relației (15), corespunzătoare particulelor individuale ($\varepsilon = 1$), a fost obținută inițial, pe baza relațiilor clasice ale sedimentării particulelor sferice.

Tabela 1

VALORILE CONSTANTEI ȘI EXPONENȚILOR DIN RELAȚIA (15)

Regimul	$Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9}$	C	n	m
Stokes	$1{,}8\,.\,10^{-2}$—34,6	0,0555	1	4,9
Allen	34,6—$8{,}55\,.\,10^4$	0,153	0,714	3,5
Newton	$8{,}55\,.\,10^4$—$3{,}3\,.\,10^9$	1,74	0,5	2,45

Relația (15) sau graficul corespunzător (fig. 3) permite calcularea simplă, directă, a vitezei de sedimentare a particulelor sferice, în strat sau individuale. Se calculează produsul $Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9}$, pentru a se stabili regimul de sedimentare, se calculează Re cu relația corespunzătoare regimului, și din expresia lui Re rezultă w.

Relația generală stabilită corespunde cazurilor în care particulele sînt uniform distribuite în faza continuă, în care nu există o influență sensibilă a pereților vasului de sedimentare sau a mișcărilor browniene asupra vitezei de sedimentare și în care nu au loc procese de transfer de căldură sau de masă. Dacă particulele nu sînt de mărime uniformă trebuie să

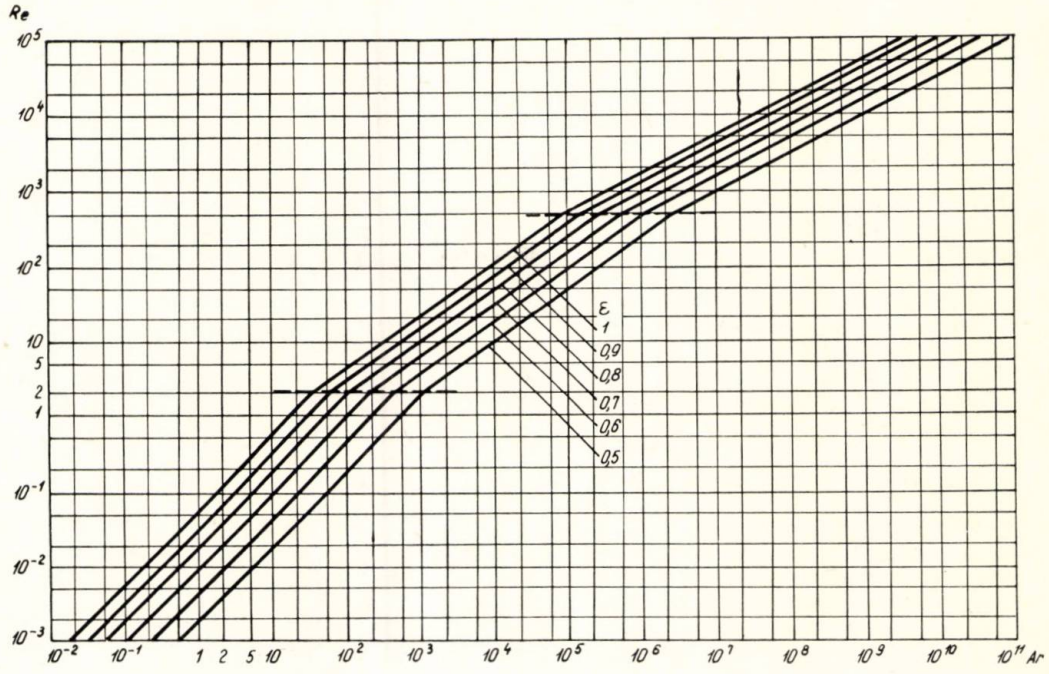


Fig. 3. Variaţia lui Re, în funcţie de Ar şi ε, la sedimentarea straturilor de particule sferice.

se utilizeze relaţiile cunoscute, pentru stabilirea unui diametru mediu echivalent [3, 8].

Relaţia stabilită poate fi aplicată şi în cazul în care particulele au în vasul de separare o mişcare ascendentă sau în cazul în care faza continuă nu este staţionară.

2. Aplicarea relaţiei generale a sedimentării la calculul fluidizării omogene şi staţionare a particulelor sferice

2.1. *Calculul vitezei maxime de fluidizare*

După cum se ştie, un strat fluidizat suferă o continuă expansiune (ε creşte), pe măsură ce creşte viteza fluidului. La limită, cînd viteza fluidului tinde către valoarea vitezei maxime de fluidizare w_M, ε tinde către valoarea 1. Unanim se admite că viteza maximă de fluidizare este egală cu viteza de sedimentare a unei particule individuale, într-o coloană de diametru relativ mare, în raport cu diametrul particulei (ε = 1).

În consecinţă, relaţiile sedimentării particulelor individuale pot servi şi la calcularea vitezei maxime de fluidizare.

Calculul direct şi cel mai corect al lui w_M, se efectuează cu ajutorul relaţiei (2) scrisă sub forma:

$$w_M = \sqrt{\frac{4 \cdot d \cdot g \cdot \Delta\rho}{3 \cdot f \cdot \rho_c}} \qquad (16)$$

şi a graficului prezentat în figurile 1 şi 2, din care se citesc valorile experimentale ale coeficientului de frecare f, în funcţie de valorile criteriului Arhimede:

$$\mathrm{Ar} = \frac{d^3 \cdot \rho_c^2 \cdot g}{\mu_c^2} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho_c} = \frac{d^3 \cdot g \cdot \Delta\rho}{\nu_c^2 \cdot \rho_c}$$

Calculul vitezei maxime de fluidizare se mai poate face şi cu ajutorul relaţiei generale a sedimentării (15), stabilită anterior, în care ε = 1 şi în care $w = w_M$:

$$w_M = \frac{\nu_c}{d} \cdot C \cdot \mathrm{Ar}^n \qquad (17)$$

Valorile constantei C şi ale exponentului n se iau din tabela 1, în funcţie de valoarea criteriului Arhimede.

Metodele de calcul ale vitezei maxime de fluidizare redate prezintă, în raport cu metodele de calcul utilizate în prezent, avantajul că permit calcularea directă, comodă, a vitezei maxime de fluidizare, fără a se reduce exactitatea calculului.

2.2. *Calculul vitezelor intermediare de fluidizare*

Dacă un strat de particule, aflat în sedimentare într-o fază continuă, este antrenat de jos în sus, prin deplasarea fazei continue cu o viteză (în secţiunea totală a coloanei) egală cu viteza de sedimentare, stratul de particule devine un strat fluidizat sau altfel spus, viteza de fluidizare (viteza fazei continue în secţiunea totală a coloanei de fluidizare) este egală cu viteza de sedimentare a stratului de particule.

În consecinţă, relaţia generală a sedimentării (15), stabilită anterior, permite şi calcularea vitezelor de fluidizare mai mici decît viteza maximă de fluidizare (cazurile în care ε are o valoare mai mică decît 1). Pentru asemenea calcule, relaţia (15) poate fi scrisă sub forma:

$$w = \frac{\nu_c}{d} \cdot C \cdot \mathrm{Ar}^n \varepsilon^m = \frac{\nu_c}{d} \cdot C(\mathrm{Ar} \cdot \varepsilon^{4,9})^n \qquad (18)$$

în care valorile constantei C şi exponentului n se citesc din tabela 1, în funcţie de valoarea produsului $\mathrm{Ar} \cdot \varepsilon^{4,9}$. Se reaminteşte că această relaţie a fost dedusă pe baza datelor experimentale, corespunzătoare unor valori ale lui ε cuprinse între 0,5 şi 1.

În cazul general, pentru un sistem dat (d, ν_c, ρ_c și $\Delta\rho$ se mențin constante), raportul între o viteză intermediară de fluidizare (indice 2) și viteza maximă de fluidizare (indice 1) se exprimă prin relația:

$$\frac{w_2}{w_{1M}} = \frac{C_2}{C_1} \cdot Ar^{n_2-n_1} \cdot \varepsilon^{m_2} \qquad (19)$$

provenită din raportarea, membru cu membru, a relațiilor (18) și (17).

Formele concrete ale relației (19) sînt următoarele:

$$\frac{w}{w_M} = \frac{0{,}0555}{0{,}153} \cdot Ar^{1-0{,}714} \cdot \varepsilon^{4{,}9} = 0{,}3627 \cdot Ar^{0{,}286} \cdot \varepsilon^{4{,}9} \qquad (20)$$

pentru

$Ar = 34{,}6 - 8{,}55 \cdot 10^4$ și $Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9} = 1{,}8 \cdot 10^{-2} - 34{,}6$;

$$\frac{w}{w_M} = \frac{0{,}153}{1{,}74} \cdot Ar^{0{,}714-0{,}5} \cdot \varepsilon^{3{,}5} = 0{,}088 \cdot Ar^{0{,}214} \cdot \varepsilon^{3{,}5} \qquad (21)$$

pentru

$Ar = 8{,}55 \cdot 10^4 - 3{,}3 \cdot 10^9$ și $Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9} = 34{,}6 - 8{,}55 \cdot 10^3$;

$$\frac{w}{w_M} = \varepsilon^{4{,}9} \qquad (22)$$

pentru valori Ar și $Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9}$ cuprinse în limitele $1{,}8 \cdot 10^{-2} - 34{,}6$;

$$\frac{w}{w_M} = \varepsilon^{3{,}5} \qquad (23)$$

pentru valori Ar și $Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9}$ cuprinse între limitele $34{,}6 - 8{,}55 \cdot 10^4$;

$$\frac{w}{w_M} = \varepsilon^{2{,}45} \qquad (24)$$

pentru valori Ar și $Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9}$ cuprinse în limitele $8{,}55 \cdot 10^4 - 3{,}3 \cdot 10^9$.

Din cele menționate rezultă că vitezele intermediare de fluidizare pot fi calculate cu ajutorul relației (18) sau, mai corect, cu ajutorul relațiilor (20)—(24), în care w_M se introduce cu valoarea exactă, obținută prin relația (16) (această metodă poate fi utilizată și pentru calcularea vitezei de sedimentare a unui strat de particule).

2.3. *Calculul vitezei minime de fluidizare*

Relația generală a sedimentării particulelor sferice (15) stabilită anterior are la bază date experimentale privind atît procesele de sedimentare, cît și procesele de fluidizare, date corespunzătoare unor valori ε cuprinse între 0,5 și 1. Această relație generală a permis stabilirea unor relații pentru calcularea vitezelor intermediare de fluidizare, în funcție de viteza maximă de fluidizare și de fracția volumetrică a fazei continue. Unii autori [9] extrapolează relațiile de acest tip pînă la ε_m și, în acest mod, stabilesc relații pentru calcularea vitezei minime a fluidizării w_m.

Dacă se efectuează o asemenea extrapolare, din relațiile (20)—(24) se obțin următoarele relații pentru calculul vitezei minime de fluidizare:

$$\frac{w_m}{w_M} = 0{,}3627 \cdot Ar^{0{,}286} \cdot \varepsilon_m^{4{,}9} \qquad (25)$$

pentru $Ar = 34{,}6 - 8{,}55 \cdot 10^4$ și $Ar \cdot \varepsilon_m^{4{,}9} = 1{,}8 \cdot 10^{-2} - 34{,}6$;

$$\frac{w_m}{w_M} = 0{,}088 \cdot Ar^{0{,}214} \cdot \varepsilon_m^{3{,}5} \qquad (26)$$

pentru

$Ar = 8{,}55 \cdot 10^4 - 3{,}3 \cdot 10^9$ și $Ar \cdot \varepsilon_m^{4{,}9} = 34{,}6 - 8{,}55 \cdot 10^4$;

$$\frac{w_m}{w_M} = \varepsilon_m^{4{,}9} \qquad (27)$$

pentru valori Ar și $Ar \cdot \varepsilon_m^{4{,}9}$ cuprinse în limitele $1{,}8 \cdot 10^{-2} - 34{,}6$;

$$\frac{w_m}{w_M} = \varepsilon_m^{3{,}5} \qquad (28)$$

pentru valori Ar și $Ar \cdot \varepsilon_m^{4{,}9}$ cuprinse în limitele $34{,}6 - 8{,}55 \cdot 10^4$;

$$\frac{w_m}{w_M} = \varepsilon_m^{2{,}45} \qquad (29)$$

pentru valori Ar și $Ar \cdot \varepsilon_m^{4{,}9}$ cuprinse în limitele $8{,}55 \cdot 10^4 - 3{,}3 \cdot 10^9$.

În cazul particulelor sferice, prin calcul, s-au stabilit următoarele valori extreme ale fracției volumetrice minime a fazei continue [3]: 0,2595 și 0,4764 (așezare intercalată și, respectiv, așezare cubică).

Aceste relații, prin fixarea lui ε_m, permit calcularea vitezei minime de fluidizare. După cum se știe, rezultatele cele mai corecte se obțin dacă w_M se introduce cu valoarea exactă calculată cu ajutorul relației (16). Valoarea lui w_m se poate afla și prin aplicarea directă a relației (18), modificată corespunzător:

$$w_m = \frac{\nu_c}{d} \cdot C \cdot Ar^n \cdot \varepsilon_m^m = \frac{\nu_c}{d} \cdot C \left(Ar \cdot \varepsilon_m^{4{,}9}\right)^n \qquad (30)$$

După cum se știe, plecînd de la un strat fix de particule, căruia îi corespund fracția volumetrică minimă a fazei continue ε_m și înălțimea minimă a stratului H, prin mărirea vitezei fluidului (pînă la o valoare cuprinsă între viteza minimă și viteza maximă de fluidizare) se obține un strat fluidizat de particule, pentru care $\varepsilon > \varepsilon_m$ și care are $H > H_m$ Aceste patru mărimi sînt corelate prin relația:

$$\frac{H}{H_m} = \frac{1-\varepsilon_m}{1-\varepsilon} \qquad (31)$$

Se constată că atunci cînd ε tinde către unu, raportul H/H_m (factorul de expansiune a stratului) tinde către infinit, iar dacă $\varepsilon = \varepsilon_m$, factorul de expansiune a stratului este egal cu unu.

3. **Aplicații numerice**

3.1. Un vas de sedimentare cu acțiune semicontinuă este alimentat cu o suspensie de particule sferice, într-un produs petrolier lichid. Suspensia conține 160 kg particule/m³ (amestec). Particulele au $d = 0{,}2 \cdot 10^{-3}$ m și $\rho_d = 1\,600$ kg/m³, iar produsul petrolier are $\rho_c = 820$ kg/m³ și $\nu_c = 4 \cdot 10^{-6}$ m²/s. Să se calculeze viteza de sedimentare a stratului de particule.

Fracția volumetrică a fazei continue:

$$\varepsilon = 1 - \frac{160}{1\,600} = 0{,}9$$

Valoarea criteriului Arhimede:

$$Ar = \frac{d^3 \cdot g \cdot \Delta\rho}{\nu_c^2 \cdot \rho_c} = \frac{0{,}2^3 \cdot 10^{-9} \cdot 9{,}81 \cdot 780}{4^2 \cdot 10^{-12} \cdot 820} = 4{,}67$$

$$Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9} = 4{,}67 \cdot 0{,}9^{4{,}9} = 2{,}79$$

a) Calculul vitezei de sedimentare cu ajutorul relației generale (15):

$$Re = C \cdot Ar^n \cdot \varepsilon^m$$

Din tabela 1, pentru $Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9} = 2{,}79$ (regim Stokes) se citesc $C = 0{,}0555$, $n = 1$ și $m = 4{,}9$.

$$Re = 0{,}0555 \cdot Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9} = 0{,}0555 \cdot 2{,}79 = 0{,}155$$

(Re poate fi citit și direct, cu mai puțină exactitate, din figura 3, în funcție de Ar și ε).

Viteza de sedimentare a stratului de particule:

$$w = \frac{Re \cdot \nu_c}{d} = \frac{0{,}155 \cdot 4 \cdot 10^{-6}}{0{,}2 \cdot 10^{-3}} = 0{,}0031 \text{ m/s.}$$

b) Calculul vitezei de sedimentare, prin intermediul diagramei valorilor experimentale ale coeficientului de frecare, pentru particule sferice individuale.

Viteza de sedimentare a unei particule individuale:

$$w_M = \sqrt{\frac{4 \cdot d \cdot g \cdot \Delta\rho}{3 \cdot f \cdot \rho_c}}$$

Din figura 1, în funcție de Ar, se citește $f = 92$.

$$w_M = \sqrt{\frac{4 \cdot 0{,}2 \cdot 10^{-3} \cdot 9{,}81 \cdot 780}{3 \cdot 92 \cdot 820}} = 0{,}0052 \text{ m/s}$$

Valorile Ar și $Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9}$ fiind cuprinse între $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ și 34,6, viteza de sedimentare a stratului de particule se calculează cu ajutorul relației (22):

$$w = w_M \cdot \varepsilon^{4{,}9} = 0{,}0052 \cdot 0{,}9^{4{,}9} = 0{,}0031 \text{ m/s}$$

3.2. Într-o coloană de diametru relativ mare, se fluidizează cu aer avînd $\rho_c = 1{,}2$ kg/m³ și $\nu_c = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ m²/s, particule sferice cu $d = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ m și $\rho_d = 2\,650$ kg/m³. Să se calculeze: *a)* viteza maximă de fluidizare; *b)* viteza minimă de fluidizare, pentru $\varepsilon_m = 0{,}4$ și *c)* viteza de fluidizare la care $H/H_m = 2$.

a) Valoarea criteriului Arhimede:

$$Ar = \frac{d^3 \cdot g \cdot \Delta\rho}{\nu_c^2 \cdot \rho_c} = \frac{1{,}3^3 \cdot 10^{-12} \cdot 9{,}81 \cdot 2\,649}{1{,}5^2 \cdot 10^{-10} \cdot 1{,}2} = 212$$

Din figura 1, în funcție de Ar, se citește $f = 5{,}12$.

Viteza maximă de fluidizare, conform relației (16):

$$w_M = \sqrt{\frac{4 \cdot d \cdot g \cdot \Delta\rho}{3 \cdot f \cdot \rho_c}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-4} \cdot 9{,}81 \cdot 2\,649}{3 \cdot 5{,}12 \cdot 1{,}2}} = 0{,}857 \text{ m/s}$$

b) $Ar \cdot \varepsilon_m^{4{,}9} = 212 \cdot 0{,}4^{4{,}9} = 2{,}38$

Pentru $Ar > 34{,}6$ și $Ar \cdot \varepsilon_m^{4{,}9} < 34{,}6$, viteza minimă de fluidizare se calculează cu ajutorul relației (25):

$$\frac{w_m}{w_M} = 0{,}3627 \cdot Ar^{0{,}286} \cdot \varepsilon_m^{4{,}9}$$

$$w_M = 0{,}857 \cdot 0{,}3627 \cdot 212^{0{,}286} \cdot 0{,}4^{4{,}9} = 0{,}01615 \text{ m/s.}$$

c) Cu ajutorul relației (31) se poate calcula valoarea lui ε:

$$\varepsilon = 1 - (1 - \varepsilon_m)\frac{H_m}{H} = 1 - \frac{1 - 0{,}4}{2} = 0{,}7$$

$$Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9} = 212 \cdot 0{,}7^{4{,}9} = 41{,}3$$

Pentru valori Ar și $Ar \cdot \varepsilon^{4{,}9}$ cuprinse între 34,6 și $8{,}55 \cdot 10^4$, viteza intermediară de fluidizare se calculează cu relația (23):

$$w = w_M \cdot \varepsilon^{3{,}5} = 0{,}857 \cdot 0{,}7^{3{,}5} = 0{,}246 \text{ m/s.}$$

Concluzii

Relația generală (15), stabilită pe baza unor date experimentale existente în literatura de specialitate și relațiile derivate din aceasta, permițînd atît calcularea vitezelor de sedimentare, cît și calcularea vitezelor de fluidizare (la particule individuale și la straturi de particule; la sisteme lichid-solid și la sisteme gaz-solid), completează cunoștințele asupra analogiei dintre procesele de sedimentare și cele de fluidizare.

Introducerea definirii regimurilor caracteristice de sedimentare și fluidizare și a exprimării coeficientului de frecare, în funcție de criteriul Ar (care spre deosebire de Re nu conține necunoscuta procesului), a permis stabilirea unei metode generale de calculare directă și rapidă a vitezelor caracteristice de sedimentare și fluidizare.

Relațiile stabilite pentru calcularea vitezelor intermediare și minime de fluidizare au fost comparate cu principalele relații particulare corespunzătoare, teoretice și experimentale, cunoscute [5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 17], ajungîndu-se la concluzia că relațiile stabilite duc la rezultate foarte bune și că, în plus, ele prezintă și avantajul de a fi aplicabile în toate cele trei regimuri caracteristice de fluidizare.

Problema calculării vitezelor de sedimentare și fluidizare, în cazul particulelor nesferice, se va trata separat.

Bibliografie

1. Beyaert, B. O., Lapidus, L. și Elgin, J. C. În: A.I.Ch.E.J., 7, nr. 1, 1961, p. 46.
2. Biess, G. și Viehweg, H. În: Chem. Technik, **12**, nr. 3, 1960, p. 116.
3. Bratu, E. A. Operații și utilaje în industria chimică, **1** și **2**, Ed. tehnică, București, 1960 și 1961.
4. Brown, G. G. Unit operations; John Wiley and Sons., New York, 1950.
5. Ergun, S. În: Chem. Eng. Progr., **48**, nr. 2, 1952, p. 89.
6. Erkova, L. N. și Smirnov, N. I. În: J. Prikl. Him., **XXIX**, nr. 8, 1956, p. 1 175.
7. Esayan, L. și Esayan, M. Fluidizarea, Ed. tehnică, București, 1959.
8. Kasatkin, A. G. Procese și aparate principale în tehnologia chimică, Ed. tehnică, București, 1963.
9. Leva, M. Fluidization; McGraw-Hill Book Company, New York, 1959.
10. Lewis, E. W. și Bowerman, E. W. În: Chem. Eng. Progr., **48**, nr. 12, 1953, p. 603.
11. Mertes, T. S. și Rhodes, H. B. În: Chem. Eng. Progr., **51**, nr. 9, 1955, p. 429 și nr. 11, 1955, p. 517.
12. Othmer, D. F. Fluidization; Reinhold Publishing Corporation, New York, 1956
13. Ranz, W. E. În: Chem. Eng. Progr., **48**, nr. 5, 1952, p. 247.
14. Rașeev, S. D. În: Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., V, nr. 4, 1957, p. 569.
15. Rașeev, S. D. Procese distructive de prelucrare a țițeiului, Ed. tehnică, București, 1964.
16. Reboux, P. Phénomènes de fluidisation; Association Française de Fluidisation, Paris, 1954.
17. Suciu, G. și Schorr, V. În: Rev. Chim., **IX**, nr. 9, 1958, p. 482.
18. Suciu, G. Procese calorice și mecanice de separare; Ed. didactică și pedagogică, București, 1962.
19. Zenz, F. A. În: Petroleum Refiner, **36**, nr. 8, 1957, p. 147.

S. Foghel

APLICAREA METODEI DE PLANIFICARE A PRODUCȚIEI PE STOC LA FABRICA „ANTICOROZIV"

În multe cazuri, producția anumitor sortimente nu este corelată cu capacitatea de producție a acestora, în primul rînd datorită cererilor beneficiarilor, eșalonate neuniform pe parcursul anului calendaristic. Ca urmare, în lunile de vîrf capacitatea de producție este corelată cu planul de producție și satisface în mare măsură cererile consumatorilor, dar în celelalte luni — cererile fiind reduse — planul de producție se stabilește mult sub capacitate. În aceste situații, este indicată folosirea metodei de planificare a producției pe stoc, al cărui studiu și experiment se efectuează în prezent la fabrica « Anticorozivul» București. Rezultatele pozitive ale acestei experiențe urmează a fi extinse și la alte întreprinderi care au situații asemănătoare.

Chiturile anticorosive fabricate în instalația analizată sînt folosite ca material de fixare și de rostuire pentru căptușeli cu cărămizi și plăci antiacide în aparatura industrială și la elementele de construcție (pardoseli, canale, pereți, etc.), funcționînd în medii agresive din punct de vedere chimic. Unele pot fi folosite și ca masă de șpaclu pentru protejarea directă a betoanelor.

Produsele livrate de fabrica « Anticorozivul » — București fac parte din clasa chiturilor organice, fiind constituite în principiu dintr-o rășină, o masă de umplutură și un agent de întărire (policondensare sau polimerizare a rășinii).

Majoritatea chiturilor sînt furnizate întreprinderilor de construcții-montaj atît pentru realizarea unităților noi, cît și pentru lucrările de reparații, întreținere a unităților în funcțiune etc.

Desfacerea lor urmează regimul produselor nedirijate, fiind puse în fabricație și livrate pe baza comenzilor ferme emise de beneficiari. Se menționează că, în momentul definitivării planului anual de producție și de aprovizionare cu materii prime, mai puțin de 50% din volumul acestuia este acoperit cu comenzi ferme din partea beneficiarilor.

La 60% din chiturile fabricate o serie de ingrediente de mic tonaj sînt procurate din import.

Prezenta lucrare își propune:

— Determinarea capacității maxime de producție a instalației la sortimentul de chituri din planul anteestimat al anului 1967.

— Analizarea modului cum răspunde capacitatea maximă a instalației la dinamica lunară a cererilor de chituri din anul 1966, cunoscînd că aceste produse au o utilizare îndeosebi sezonieră, legată de condițiile lor de aplicare.

1. Elemente de reper

Pentru determinarea capacității instalației sînt necesare în prealabil o serie de clarificări și sistematizări ale elementelor care influențează sau stabilesc capacitatea, și anume:

a. *Alcătuirea produselor finite*

Chiturile sînt furnizate beneficiarilor din constituenți livrați separat, care sînt amestecați în momentul utilizării lor.

După numărul de constituenți, ele se împart în:

— chituri bicomponente, care conțin:
componenta rășinoasă lichidă (CRL)
componenta solidă întăritoare (CSI)

— chituri tricomponente, care conțin:
componenta rășinoasă (CR)
componente întăritoare (CI)
componente de umplutură (CU)

« Anticorozivul » — București produce în prezent nouă tipuri de chituri, din care patru bicomponente, notate cu B_1—B_4, și cinci tricomponente, notate cu T_1—T_5.

Proporția în care intervin și natura componentelor pe fiecare produs sînt date în tabela 1.

Tabela 1

REPARTIZAREA COMPONENTELOR PE TIPURILE DE CHITURI FABRICATE

Nr. crt.	Denumirea chitului	Componente				
		CRL	CSI	CI	CR	CU
A	B	C	D	E	F	G
1	B1	0,154	0,846	—	—	—
2	B2	0,180	0,820	—	—	—
3	B3	0,250	0,750	—	—	—
4	B4	0,350	0,650	—	—	—
5	T1	—	—	0,055	0,279	0,666
6	T2	—	—	0,055	0,279	0,666
7	T3	—	—	0,100	0,400	0,500
8	T4	0,130	0,393	—	—	0,477*
9	T5	0,205	0,795	—	—	3,000*

* Se livrează fără nici o prelucrare în instalație.

b. *Tehnologia de fabricare*

Din punctul de vedere al tehnologiei de fabricare, chiturile se împart în:

— **Tehnologie tip I** — în care componentul CRL se livrează achiziționat din afară, fără nici o pre-

Tabela 2

CALCULUL CAPACITĂȚII COMPONENTELOR CSI ȘI CU LA TEHNOLOGIILE TIP I, II, III

Nr. crt.	ELEMENT	UM	B_1	B_2	B_3	B_4	T_1	T_2	T_3	T_4	T	Total	Proveniență
1	Chituri planificate anual	t	240	8	120	8	120	8	40	28	14	658	Plan producție
2	Consum specif. CSI sau Cu/t chit	t/t	0,846	0,820	0,750	0,650	0,666	0,666	0,500	0,393	0,795	—	Tabel 1 col. D și G
3	Necesare anual CSI sau CU	t	201,1	6,6	90,0	5,2	80,0	5,4	20,0	11,0	11,2	431,5	(1) . (2)
4	Necesar anual CSI sau CU	l	0,468	0,015	0,208	0,013	0,186	0,013	0,046	0,025	0,026	1,000	(3) D . . . L/(3) M
5	Greutatea efectivă a unei șarje	t	0,30	0,25	0,50	0,50	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	—	Regulament fabricație
6	Durata șarjei	ore	4	4	4	4	3	5	3	3	3	—	Regulament fabricație *
7	Fond zilnic de timp	ore	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24	Lucru în 3 schimburi
8	Nr. morilor cu bile	buc.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	Inv. mijl. de bază
9	Capacitatea max. zilnică pe produs	t-zi	3,6	3,0	6,0	6,0	6,4	3,84	6,4	6,4	6,4	—	(5) . (7) . (8)/(6)
10	Fond anual de timp	zile	—	—	—	—	—	—	—	—	—	300	zile lucrătoare **
11	Interval pt. realizarea prod. planif.	zile	56,4	2,2	15,0	0,8	12,5	1,4	3,2	1,7	1,8	95,0	(3)/(9)
12	Prod. max. anuală CSI sau CU	t/an	637,5	20,8	284,0	16,4	253,0	17,1	63,1	34,7	35,4	1362	(10)/(11) M . (3)
13	Prod. max. chit tehnologie tip I	t/an	—	—	378,0	25,3	—	—	—	88,2	44,5	536,0	(12)/(2)
14	Prod. max. chit tehnologie tip II	t/an	753,6	25,4	—	—	—	—	—	—	—	779,0	(12)/(2)
15	Prod. max. chit tehnologie tip III	t/an	—	—	—	—	379,4	25,4	126,2	—	—	531,0	(12)/(2)

* În durata șarjei s-au calculat și timpii auxiliari pentru încărcare, descărcare, curățare etc.
** La nr. de zile lucrătoare s-au calculat și perioadele de revizii planificate (1 zi)/lună.

lucrare, sau suferă un proces foarte simplu de amestec cu alți ingredienți și la care nu se pune problema determinării unei capacități. Din această categorie fac parte chiturile B_3, B_4, T_4, T_5.

— **Tehnologie tip II** — în care ambii componenți sînt prelucrați în fabrică. La componentul CRL, pentru simplificare, nu mai sînt redate o serie de faze intermediare care nu prezintă importanță pentru determinarea capacității. Din această categorie fac parte chiturile B_1 și B_2.

— **Tehnologie tip III** — în care toți cei trei componenți sînt prelucrați în fabrică. Din această categorie fac parte chiturile T_1, T_2, T_3.

Clasificarea schemelor de obținere a chiturilor pe cele trei tehnologii arătate este dată în figura 1. Din acestea se observă că utilajele instalației sînt folosite la obținerea mai multor sortimente de chituri, programul de fabricație fiind adaptat în funcție de cerințele livrărilor.

2. Determinarea capacității instalației

Pentru determinarea capacității maxime a instalației se iau în considerare următoarele elemente:

— Întrucît capacitatea instalației variază sensibil cu tipul de chit fabricat, calculul capacității totale anuale se face numai în raportul sortimentului de plan prevăzut pentru anul 1967.

— Determinarea capacității se face pentru fiecare utilaj sau grup de utilaje și pentru fiecare component al chiturilor, exprimate în final prin cantitatea de produs finit anual, pentru a oferi posibilitatea stabilirii imediate a locurilor înguste.

— Calculul capacității urmărind componentele și tehnologiile arătate anterior este întocmit sub formă tabelară.

Pentru ușurarea urmăririi calculului din aproape în aproape și a datelor obținute au trebuit să fi repetate o serie de elemente care sînt identice în mai multe tabele.

a. Componentele CSI și CU la tehnologiile I, II, III, sînt calculate în tabela 2, respectiv se determină capacitatea la morile cu bile pentru faza de măcinare și de omogenizare a componentelor solide întăritoare și de umplutură. După cum se vede, componentele prelucrate pe aceste utilaje intră în alcătuirea tuturor celor nouă chituri fabricate în prezent, iar capacitățile maxime rezultate pentru fiecare din cele trei tehnologii sînt indicate în rîndurile 13, 14, 15 ale tabelei 2.

b. Componentele CRL la tehnologia II sînt calculate în tabela 3, atît pentru reactorul de sinteză, cît și pentru instalația de uscare în vid, ca fiind utilaje-cheie determinante în stabilirea capacității.

c. Componentele Cl și CR la tehnologia III sînt calculate în tabelele 4 și 5. Se menționează că fondul anual de zile lucrătoare este micșorat cu circa 90 de zile fiind afectat altor tipuri de produse ale fabricii ce nu fac obiectul lucrării de față.

Capacitățile maxime rezultate din tabelele 2—5 sînt arătate pe utilaje și componente în tabela 6.

În tabela 6, cifrele subliniate reprezintă locurile înguste ale fiecărei tehnologii ce determină capacitatea la produsele respective.

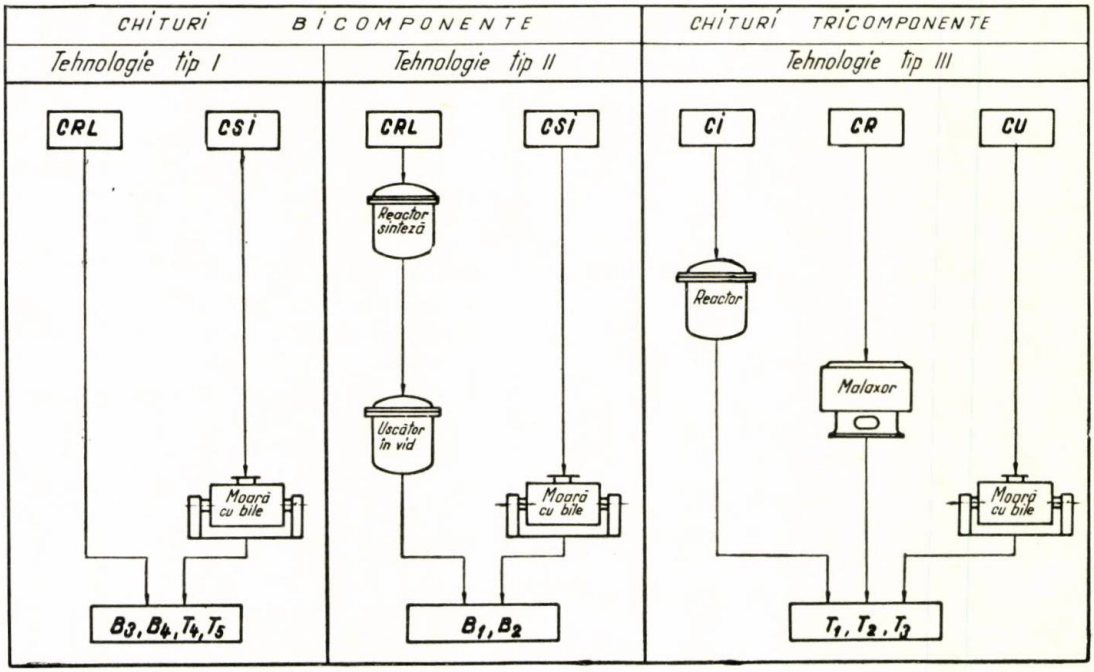


Fig. 1. Clasificarea schemelor tehnologice de fabricare a chiturilor.

Tabela 3

CALCULUL CAPACITĂȚII COMPONENTELOR C.R.L. LA TEHNOLOGIA TIP II

Nr. crt.	Element	UM	B_1	B_2	Total	Proveniență
1	Chituri planificate anual	t	240	8	248	Plan producție
2	Consum specific CRL/t chit	t/t	0,154	0,180	—	Tabela 1 col. C
3	Necesar anual CRL	t	37,0	1,45	38,45	(1) . (2)
	Sinteza					
4	Greutatea unei șarje	t	0,09	0,09	—	Regulament fabricație
5	Durata șarjei	ore	4	4	—	Regulament fabricație
6	Fond zilnic de timp	ore	—	—	24	Lucru în 3 schimburi
7	Capacitatea max. zilnică	t/zi	0,540	0,540	—	(6) (4) (5)
8	Fond anual de timp	zile	—	—	300	zile lucrătoare
9	Interval pt. realiz. prod. planif.	zile	68,5	2,7	71,2	(8)/(7)
10	Capacitatea max. anuală CRL	t/an	155,85	6,15	162	(3) . (8)/(9)
11	Producția max. anuală chit	t/an	1 010	34	1 044	(10)/(2)
	Uscarea în vid					
12	Greutatea unei șarje	t	0,45	0,45	—	Regulament de fabricație
13	Durata șarjei	ore	24	24	—	Regulament de fabricație
14	Capacitatea max. zilnică	t/zi	0,45	0,45	—	(13) (12)/(16)
15	Interval pt. realiz. prod. planif.	zile	82,2	3,2	85,4	(3)/(14)
16	Capacitatea max. anuală CRL	t/an	130	5	135	(3) . (8)/(15)
17	Producția max. anuală chit	t/an	844	28	872	(16)/(2)

Se observă că la toate produsele faza strangulată o reprezintă prelucrarea pe morile cu bile.

Capacitatea totală a instalației rezultă din însumarea celor trei cifre, fiind de 1 846 t/an, reprezentînd circa 154 t/lună la sortimentul de produse din plan. Se menționează că această capacitate a fost dublată față de anul 1966, cînd faza strangulată a reprezentat-o fabricarea componentului CRL la uscarea în vid. Prin montarea unui vas, cu pompă de vid mai mare, procurat prin transfer, s-a reușit

Tabela 4

CALCULUL CAPACITĂȚII COMPONENTEI CI
LA TEHNOLOGIA TIP III

Nr. crt.	Element	UM	T_1	T_2	T_3	Total	Proveniență
1	Chituri planificate anual	t	120	8	40	168	Plan de producție
2	Consum specific CI/t chit	t/t	0,055	0,055	0,100	—	Tabel 1 col. E
3	Necesar anual CI	t	6,60	0,44	4,00	11,04	(1) . (2)
4	Necesar anual CI	l	0,598	0,040	0,362	1,000	(3) D . . . F/(3) G
5	Greutatea unei șarje	t	0,200	0,200	0,040	—	Regulament de fabricație
6	Durata șarjei	ore	4	4	3	—	Regulament de fabricație
7	Fond zilnic de timp	ore	—	—	—	24	Lucru în 3 schimburi
8	Capacitatea max. zilnică	t/zi	1,200	1,200	0,320	—	(1) . (5)/(6)
9	Interval pt. realizarea producției planificate	zile	5,4	0,4	1,2	7,0	(3)/(8)
10	Fond anual de timp	zile	—	—	—	210	Zile lucrătoare
11	Capacitatea maximă anuală CI	t/an	198,0	13,2	66,0	277,2	(3) (10)/(9)
12	Producția maximă anuală chit	t/an	3 600	240	660	4 500	(11)/(2)

Tabela 5

CALCULUL CAPACITĂȚII COMPONENTEI CR LA TEHNOLOGIA TIP III

Nr. crt.	Element	UM	T_1	T_2	T_3	Total	Proveniență
1	Chituri planificate anual	t	120	8	40	168	Plan producție
2	Consum specific CR/t chit	t/t	0,279	0,279	0,400	—	Tabel 1 col. F
3	Necesar anual CR	t	35,5	2,2	16,0	51,7	(1) . (2)
4	Necesar anual CR	l	0,647	0,043	0,310	1,000	(3) D . . . F/(3) G
5	Greutatea unei șarje	t	0,600	0,600	0,600	—	Regulament fabricație
6	Durata șarjei	ore	4	4	4	—	Regulament fabricație
7	Fond zilnic de timp	ore	—	—	—	24	Lucru în 3 schimburi
8	Capacitate max. zilnică	t/zi	3,6	3,6	3,6	—	(7) . (5)/(6)
9	Interval pt. realizarea producției planificate	zile	9,3	0,6	4,5	14,4	(3)/(8)
10	Fond anual de timp	zile	—	—	—	210	zile lucrătoare
11	Capacitate max. anuală CR	t/an	489	32	233	754	(3) (10)/(9)
12	Producția max. anuală chit	t/an	1 750	115	582	2 447	(11)/(2)

Tabela 6

CAPACITĂȚI MAXIME REZULTATE PE UTILAJE ȘI COMPONENTE

Nr. crt.	Tehnologie	Chit	Utilaj	Component — t/an produs finit				
				CSI	CRL	CI	CR	CU
1	I	B3, B4, T4, T5	Moară bile	536	—	—	—	—
2	II	B1, B2	Reactor	—	1 044	—	—	—
3	II	B1, B2	Uscător vid	—	872	—	—	—
4	II	B1, B2	Moară bile	779	—	—	—	—
5	III	T1, T2, T3	Reactor	—	—	4 500	—	—
6	III	T1, T2, T3	Malaxor	—	—	—	2 447	—
7	III	T1, T2, T3	Moară bile	—	—	—	—	531

dublarea capacității la sfîrșitul anului 1966, ca urmare a solicitărilor de vîrf apărute frecvent în cursul ultimului an.

3. Capacitatea maximă în lumina cererilor de produse

Din cele arătate, reiese că, în prezent, capacitatea maximală acoperă atît planul de producție prevăzut pentru anul în curs, cît și producția ce se va realiza peste plan. Din experiența anilor anteriori, însă, a rezultat că de fiecare dată fabricii i s-au adresat cereri de chituri cu termen imedat necesare lucrărilor de investiții de pe marile șantiere, cărora însă nu le-a putut face față.

Pentru a ilustra și mai bine acest fenomen, s-a analizat situația anului 1966 în graficul din figura 2.

Pe orizontală s-au trecut cele 12 luni ale anului, marcate cu cifre romane, iar pe verticală tonajul total de chituri.

Pe diagramă s-au trecut linii ce reprezintă: capacitatea maximă, producția planificată lunar, cea realizată la sfîrșitul fiecărei luni și cea solicitată la începutul lunii respective.

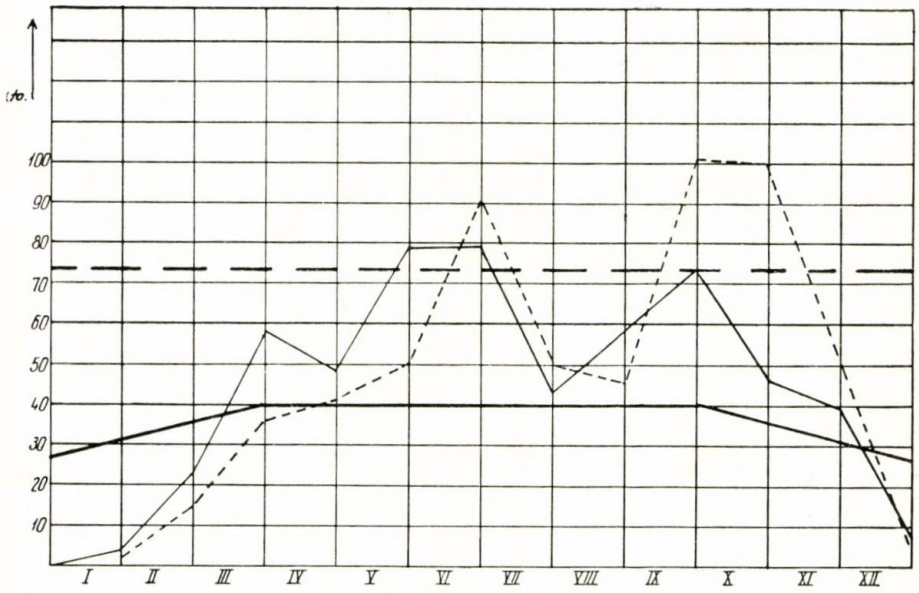


Fig. 2. Evoluția lunară în anul 1966:
producție planificată;
producție realizată;
producție solicitată;
capacitate maximă.

Prin unirea punctelor respective rezultă o serie de curbe din care desprindem următoarele:

În trimestrul I — pînă la jumătatea lunii martie — instalația a lucrat sub capacitatea planificată în avans față de cereri. Scăderea producției din luna aprilie se datorește dificultății de aprovizionare cu materii prime, dar satisface încă cererea.

În perioadele de la sfîrșitul lunii iunie pînă la jumătatea lunii august și din prima jumătate a lunii septembrie pînă la sfîrșitul anului, producția nu mai poate satisface cererea. Acest fenomen se datorește, pe de o parte, depășirii capacității maxime, și pe de altă parte depășirii volumului de materii prime planificate, în special la cele din import.

În luna iunie, datorită sortimentului de chituri fabricate, s-a lucrat peste capacitatea maximă la sortiment de plan.

În grafic nu mai apar renunțările pe parcurs, datorită imposibilității de a livra prompt chiturile cît și cererile beneficiarilor care au renunțat să mai emită comenzi ferme la informările primite că produsele nu se pot livra imediat.

Aceeași situație se conturează și pentru anul 1967 și se datorește, după părerea noastră, faptului că beneficiarii de chituri, pe care le utilizează la lucrările de investiții, nu află de necesitatea lor decît pe măsura apariției documentației de execuție, care se eșalonează pe întregul an. Institutele de proiectări care întocmesc documentațiile nu dau informări anteevaluate asupra volumului și sortimentului de chituri decît după avizarea soluțiilor tehnice propuse sau după primirea documentațiilor de la furnizorii străini.

Lucrările de protecții anticorosive ce apar în fazele de finisare a instalațiilor au termene de realizare foarte scurte, în multe cazuri determinînd direct datele de intrare în probe a unităților respective.

Practic, deci, rămîne un interval relativ mic din momentul apariției necesității fabricării chiturilor și pînă cînd ele trebuie livrate beneficiarilor.

Această situație prezintă o serie de neajunsuri, și anume:

— Fabrica nu poate lucra ritmic pe parcursul anului cu instalația de chituri la capacitatea maximă și cu eficiența economică corespunzătoare.

— Beneficiarii, cu concursul proiectanților, pentru a se încadra în termenele de intrare în funcțiune a investițiilor, schimbă soluțiile tehnice inițiale, în orice caz în dauna calității lucrărilor, din cauza imposibilității procurării prompte a chiturilor.

— În situația cînd schimbarea soluțiilor tehnice nu este posibilă, lipsa chiturilor la momentul oportun întîrzie efectiv termenele de realizare a unor investiții, aducînd tot șirul de urmări economice cu efect negativ cunoscut.

Fenomenele descrise, care au la bază experiența anilor anteriori, nu pot fi eliminate în prezent cu actuala metodologie de realizare a investițiilor și cu sistemul de aprovizionare practicat legal, care cere timp îndelungat pentru obținerea reparațiilor valutei etc., nefiind operative în cazul de față.

Un alt neajuns îl constituie în prezent și încadrarea pe etape a produselor chimice din import, prin faptul că la fabricația aceluiași produs concură materiale din ambele etape, fără ca disponibilitățile de fonduri la cererile pe parcurs să coincidă la forul tutelar pentru cele două etape.

4. Concluzii

Față de cele arătate, apare posibilă rezolvarea situației printr-o singură soluție, și anume ca întreprinderea să fabrice constant pe parcursul anului cantitatea planificată, chiar dacă la un moment dat fabricația nu este acoperită de comenzi ferme.

Stocul astfel creat ar putea fi pus, de exemplu, la dispoziția întreprinderii de desfacere a produselor chimice din cadrul M.I.Ch. — D.G.A.D. și ar putea fi reglat în așa fel încît să satisfacă cerințele imediate de produse, constituind tamponul necesar între fabricația ritmică a chiturilor și consumul acestora cu caracter sezonier.

Stocul din bază poate fi reconsiderat trimestrial în lumina cererilor sau a informărilor de perspectivă asupra consumurilor deținute de fabrică sau de I.D.P.C.

Într-o asemenea conjunctură va trebui să fie analizată și problema termenelor de folosire a produselor, știut fiind că majoritatea chiturilor au durate de depozitare limitate.

Această problemă poate fi rezolvată printr-o planificare rațională a fabricației sortimentelor în funcție de durata de stocaj a fiecărui produs, de modul de aplicare și de locul de utilizare.

Vl. Lambrino şi Gh. Furnică

Separarea ^{60}Co din soluţiile radioactive cu ajutorul schimbătorilor de ioni bentonite

Contaminarea radioactivă a mediului în urma experienţelor nucleare a ridicat probleme foarte serioase de decontaminare a surselor de apă. În prezent cantităţi uriaşe de apă sînt utilizate, în diferite sectoare industriale în care se folosesc izotopi radioactivi.

Aceste ape, la rîndul lor, trebuie decontaminate [4, 5, 6, 8, 11].

Unul dintre procedeele frecvente folosite pentru îndepărtarea izotopilor radioactivi îl constituie procedeul schimbului ionic [2, 5, 7, 11].

Problema obţinerii unui material cu o mare capacitate de schimb ionic, care necesită operaţii simple de prelucrare şi care să fie economice, a constituit baza acestei lucrări.

Unul dintre izotopii radioactivi foarte utilizaţi în diferite domenii de activitate este ^{60}Co. El prezintă următoarele caracteristici: are o perioadă de înjumătăţire de 5,4 ani, emiţînd simultan radiaţii beta şi cuante gama, care au energii diferite. Astfel, la o sută de dezintegrări apar particule beta cu o energie de 0,31 MeV, iar circa 0,15% au 1,48 MeV, şi în cazul radiaţiilor gama, energia a o sută cuante gama este de 1,33 MeV şi a altor o sută cuante este de 1,71 MeV.

Radioizotopul ^{60}Co apare în urma fisiunii nucleare sau în urma bombardării ^{59}Co cu neutroni în reactoarele nucleare [9, 11].

Perioada sa mare de înjumătăţire face din el unul dintre cei mai periculoşi radioizotopi [1, 8, 9] pentru organism, impunîndu-se cu precădere separarea lui din apele sau lichidele ce îl conţin, fapt care a constituit unul dintre obiectivele acestei lucrări.

Partea experimentală

În vederea găsirii unor schimbători de ioni naturali cu mare capacitate de schimb ionic, care să nu necesite investiţii mari, în vederea măririi activităţii lor, cît şi a transformării lor, pentru a putea fi utilizabili, cercetările efectuate s-au îndreptat asupra pămînturilor naturale, bentonite de tip montmorillonit.

Pămînturile naturale active folosite, înainte de a fi tratate pentru mărirea activităţii lor, au fost, în prealabil, curăţate de steril.

Deoarece procedeul de activare chimică este costisitor, s-a elaborat o nouă metodă de prelucrare a bentonitelor sub formă de granule [6, 7, 9, 10, 11, 12, 13], care necesită doar operaţii simple de măcinare, sitare, spălare, uscare transformare în granule şi tratare termică.

În această lucrare la experimentările efectuate şi prezentate, s-au folosit bentonite din mai multe regiuni care au fost supuse operaţiilor arătate.

După ce în prealabil s-au efectuat analizele chimice ale fiecărei bentonite în parte (tabela 1), s-au determinat atît capacitatea lor de inhibiţie cît şi capacitatea lor de schimb ionic pentru o soluţie de NaCl (tabela 2) [9, 10, 12, 14]. În tabela 1 se mai pot urmări totodată pierderile prin calcinare *p*H-ul lor stabilit în soluţie apoasă, precum şi raportul Al_2O_3: SiO_2, care condiţionează capacitatea lor de absorbţie.

Supuse unui studiu roentgenografic, a reieşit că toate bentonitele luate în studiu sînt de tip montmorillonit calcic, ceea ce a fost confirmată şi de analizele chimice prin componenţii lor [7, 11, 13].

Deoarece bentonitele sub formă de praf, în contact cu soluţiile de gonflare nu au permis acestora să ia contact cu întreaga capacitate de bentonită, ele su fost transformate în granule.

Pentru a creşte rezistenţa mecanică a granulelor şi capacitatea de schimb ionic, granulele au fost tratate termic la 200, 400 şi 700°C de 2 ore.

Rezistenţa granulelor a crescut, ele nemaimăcinîndu-se în apă sau în soluţii.

Tabela 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A BENTONITELOR

Natura bentonitei	Compoziţia, %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2OK_2O	P.C.	Al : Si	*p*H
Valea Chioarului, VC	75,79	12,98	1,15	0,80	3,07	2,55	4,19	1 : 5,07	7,75
Baia Mare, BM	75,04	14,32	1,64	1,16	2,41	1,86	3,57	1 : 4,45	7,65
Hunedoara, H	74,90	13,08	1,44	1,61	3,82	0,42	4,83	1 : 4,87	7,20
Oraşul Nou, ON	69,66	17,87	2,02	1,47	1,93	0,64	6,80	1 : 3,31	6,85

Tabela 2

Natura bentonitelor	Capacitatea de inhibiţie		Capacitatea de schimb ionic faţă de NaCl
	48 ore	96 ore	
VC	100	180	30 miliechivalenţi/100 g
H	80	80	19 miliechivalenţi/100 g
BM	140	160	30 miliechivalenţi/100 g
ON	130	140	37 miliechivalenţi/100 g

În prezenta lucrare pentru decontaminarea unei soluţii de $^{60}CoCl_2$ s-a luat în studiu două bentonite, una de Valea Chioarului (VC) şi una de Oraşul Nou (ON), ambele în comparaţie cu alte două bentonite de Baia Mare (BM) şi de Hunedoara (H), care au fost prelucrate şi studiate într-o lucrare anterioară [11], pentru generalizarea şi îmbunătăţirea procedeului termic de activare.

Pentru o cît mai bună comparaţie, s-a folosit o soluţie de $^{60}CoCl_2$ cu activitate redusă, de 1 920 imp./min [15], efectuîndu-se măsurătorile în aceleaşi condiţii ca şi în cazul bentonitelor de Baia Mare şi Hunedoara. Astfel, activităţile au fost determinate cu acelaşi numărător «Cuanta» tip IFA şi cu acelaşi contor Geiger-Müller cu fereastra frontală de 3,9 mg/cm² respectîndu-se geometria iniţială a măsurătorilor.

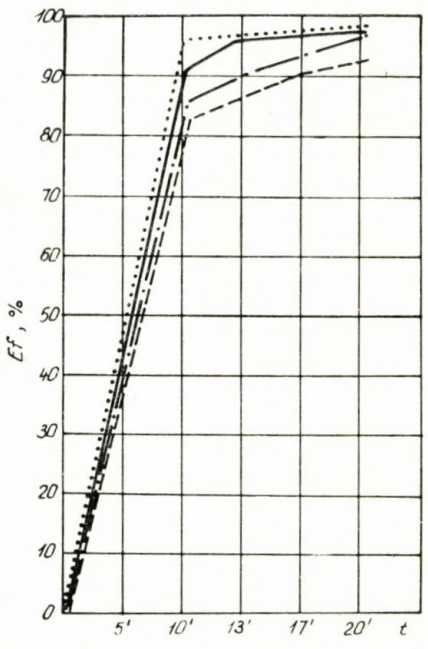


Fig. 1. Eficienţa (gradul) de decontaminare a unei soluţii radioactive care conţine ^{60}Co, în funcţie de timpul de contact a bentonitelor V.C., BM, H şi ON, metoda dinamică (filtrare):
· · · · V.C.; ——— BM; — · — · — H; — — — ON.

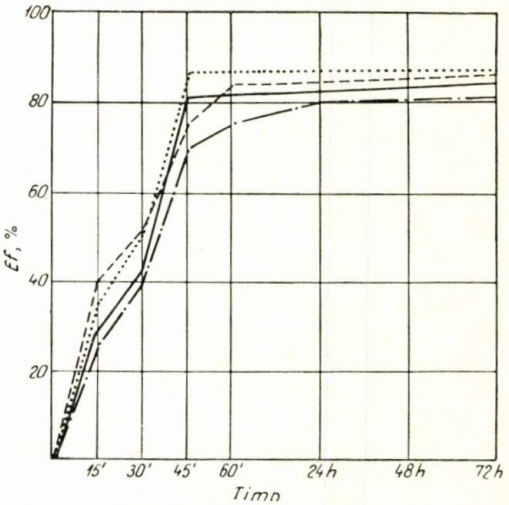


Fig. 2. Eficienţa (gradul) de decontaminare a unei soluţii radioactive care conţine ^{60}Co, în funcţie de timpul de contact, cu 5 g bentonită de V.C., BM, H şi ON:
· · · · V.C.; ——— BM; — · — · — H; — — — ON.

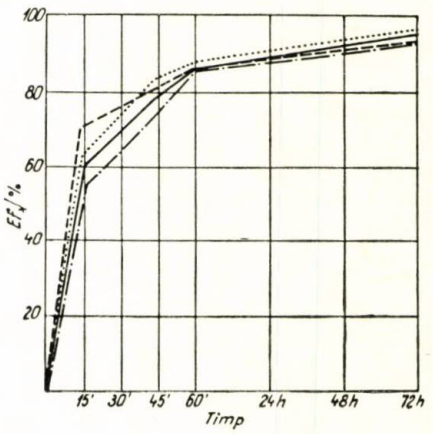


Fig. 3. Eficienţa (gradul) de decontaminare a unei soluţii radioactive care conţine ^{60}Co, în funcţie de timpul de contact, cu 10 g bentonită de V.C., BM, H şi ON:
· · · · V.C.: ——— BM; — · — · — H; — — — ON.

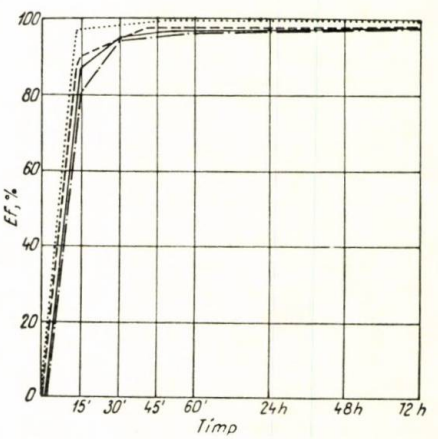


Fig. 4. Eficienţa (gradul) de decontaminare a unei soluţii radioactive ce conţine ^{60}Co, în funcţie de timpul de contact, cu 15 g bentonită de V.C., BM, H şi ON:
· · · · V.C.; ——— BM; — · — · — · H; — — — ON.

De asemenea, la determinarea activității s-a ținut seama de fondul cosmic și de corecțiile de coincidență.

Pentru determinarea eficienței de decontaminare s-a folosit metoda dinamică prin filtrare prin coloana de 300 mm înălțime și cu un diametru de 12 mm, măsurătorile efectuîndu-se după 10, 13, 17 și 20 min de filtrare și metoda statică (de contact) la care măsurătorile au fost efectuate după 15, 30, 45, 60 min, 24 de ore, 48 și 72 ore, variind cantitatea de granule între 5, 10 și 15 g.

Rezultatele obținute prin metoda dinamică pot fi urmărite pe diagrama din figura 1. Se constată că se obține o eficiență de decontaminare de 99,8% pentru granulele de VC, BM și H și de 97,8% cu granulele de ON.

Prin metoda contactului se constată că eficiența de decontaminare este în funcție de cantitatea de granule folosită și de timpul de contact, fiind direct proporțională cu aceasta (fig. 2, 3 și 4), variind între 82 și 88% pentru 5 g, între 92 și 97% pentru 10 g și între 99 și 99,8% pentru 15 g.

Concluzii

Bentonitele de tip montmorillonit calcic pot fi folosite cu mult succes la decontaminarea soluțiilor radioactive, indiferent de activitatea lor, dacă se ține seama de faptul că eficiența lor este direct proporțională cu timpul de contact și cu cantitatea de bentonită folosită.

Se menționează că o eficiență mare de decontaminare o au față de cationii radioactivi numai sub formă de granule preparate prin procedeul termic, care este economic și practic.

Ambele metode de decontaminare folosite, atît dinamică (prin filtrare), cît și cea statică (prin contact), au dat rezultate foarte bune, decontaminarea efectuîndu-se într-un procent de peste 99,7%.

Pentru mărirea capacității de schimb ionic și a rezistenței granulelor, temperatura optimă de tratare trebuie să fie cuprinsă între 200 și 600°C.

Bibliografie

1. Beirne, T., Grover, J. R. și Rutcheon, J. M. În: AERE CE/R, 1955, p. 1 658.
2. Dejonghe, P. În: Ind. Chim. Belge, XXI, nr. 8, 1956, p. 789–796.
3. Dejonghe, P. În: Conf. Geneve, 1958, 15/P, p. 1676.
4. Gemmell, L. În: Nucleonics, X, nr. 10, 1952, p. 40–42.
5. Gaspar, E., Licareț, C. și Șerban, D. În: Studii și cercetări de fizică, 1, 1961.
6. Furnică, Gh. În: Igiena, XIV, nr. 6, 1965, p. 355.
7. Ioanid, G., Mastacan, Gh. și colab. Conf. Geneve, 1958, 15/P, p. 1 315.
8. Koch, H. și Weiland, W. Izotopentechn., D.D.R., II, nr. 7, 1962, p. 215–218.
9. Lambrino, Vl. În: Compt. rend Acad. bulg. Sci. XIX, nr. 6, 1966, p. 487–490.
10. Lambrino, Vl. În: Compt. rend, Acad. bulg. Sci. XVIII, nr. 8, 1965, p. 751–754.
11. Lambrino, Vl., Dumitru, Gh. și Tănăsescu, D. În: Bul. Inst. Agr. București, C–VIII, 1965, p. 31–40.
12. Lambrino, Vl. În Rev. Chim., XVII, nr. 6, 1966, p. 371–372.
13. Lambrino, Vl. În: Rev. Chim., XVIII, nr. 5, 1967.
14. Popa, S. Lambrino, Vl. și Tănăsescu, D. În: Rev. Chim., IX. nr. 5, 1958, p. 246–250.
15. Straub P. C., Lacy, W. și Morton, R. J. În: Conf. Geneve, 1954, 8/P, 311.

CĂRȚI NOI

GRAVE, H. F.:

Măsurarea electrică a mărimilor neelectrice. Editura tehnică, București, 1966, 489 p. 422 fig., 40 tab., format 240 × 170 mm.

Metodele aplicate în măsurarea electrică a mărimilor neelectrice corespund foarte bine specificului proceselor chimice și condițiilor particulare de conducere a acestora și de control. Avantajele acestor măsurători — precizie, sensibilitate, rapiditate, transmitere la distanță etc. — au permis adaptarea lor în cele mai variate condiții tehnologice din industria chimică cît și în laboratoare. În stadiul actual, aparatele construite în acest scop sînt întîlnite în orice uzină chimică modernă și în orice laborator chimic, absența lor făcînd imposibilă automatizarea proceselor tehnologice sau un control riguros al parametrilor de fabricație, cît și o analiză rapidă și precisă.

Diversitatea mare de parametri de măsurat în industriile chimice și înrudite a impus construirea a numeroase tipuri diferite de aparate electrice de măsură, bazate pe principii de funcționare deosebite. Pentru aplicarea și folosirea acestora apare necesitatea cunoașterii lor, în care scop cartea prof. Grave este foarte utilă. Lucrarea cuprinde un material care interesează cercuri cît mai largi de cadre tehnico-inginerești și prezintă cunoștințele de primă importanță în acest domeniu. De aceea s-a renunțat la demonstrațiile matematice de importanță particulară sau la aparatura folosită în cazuri cu totul speciale. Calculele prezentate, cît mai mult simplificate, servesc bine pentru aprofundarea problemelor fără dificultăți. În mod special au fost tratate principiile fundamentale ale convertirii mărimilor de măsurat în prima parte a cărții, restul lucrării ocupîndu-se cu principiile funcționale ale aparatelor folosite. Fără a se insista asupra detaliilor constructive ale aparatelor, se dau toate elementele privitoare la modul de funcționare expunîndu-se în mod critic părerile diverșilor autori în legătură cu acesta. Numeroasele referiri bibliografice pun la dispoziția celor interesați o bogată literatură de specialitate, în care problemele particulare sînt dezvoltate.

Pentru măsurarea electrică a mărimilor termice sînt prezentate termometre cu rezistență electrică și termocupluri, pirometre de radiație totală sau parțială, care sînt foarte des folosite în industriile chimice. Unele mărimi mecanice măsurate electric reprezintă parametrii principali în procesele tehnologice din industria chimică, iar altele constituie elemente de bază pentru automatizarea aparaturii folosite în aceste procese. Printre cele din prima categorie intră grosimea straturilor, nivelul de lichid, presiunea (lichidelor și gazelor), debitul, densitatea, viscozitatea. Din a doua categorie fac parte măsurătorile deplasărilor, alungirii (dilatării), torsiunii, timpului, turației și vitezei etc. Pentru fiecare dintre aceste mărimi se expune modul de măsurare electrică, subliniind critic avantajele sau dezavantajele fiecăreia dintre diversele metode aplicate. Ca exemplu pentru măsurarea presiunii se arată metodele de măsurare cu diverse tipuri de convertizoare: rezistive, capacitive, inductive, magnetoelastice, piezoelectrice etc.

Convertoarele optico-electrice de mărimi de măsurat ocupă un capitol special în care sînt descrise celule fotoelectrice, fotomultiplicatoare, fotoelemente, fotorezistențe etc. Se insistă asupra fotometrelor industriale prevăzute cu dispozitive de acordare automată, fotocolorimetre, fotometre autocompensatoare etc.

O atenție deosebită s-a acordat analizei electrice. Metodele sînt sistematizate după domeniile de aplicație. De o mare utilitate este prezentarea celor mai importante (și cunoscute) aparate folosite pentru analiza suspensiilor și soluțiilor, amestecurilor de gaze, gazelor de ardere, gazelor în lichide, suspensiilor solide în gaze, umidității în gaze și solide etc.

Cartea folosește mult în practică inginerilor chimiști tehnologi, analiștilor, proiectanților în industria chimică și mai ales personalului preocupat de aparatura de control.

APARATE ELECTRICE ÎN PROTECȚIE ANTIEXPLOZIVĂ CU SIGURANȚĂ INTRINSECĂ

M. Dumitrescu

În concepția STAS 6789-63, aparatele electrice în protecție antiexplozivă cu siguranță intrinsecă sînt acele aparate care limitează, datorită menținerii în anumite limite a mărimilor caracteristice ale circuitului, energia scînteilor produse fie în cazul funcționării normale, fie în cazuri accidentale, la valori care nu sînt capabile să aprindă mediul exploziv înconjurător.

Acest mod de protecție antiexplozivă este adoptat de diferite prescripții și standarde străine, cum ar fi: standardul britanic BS 1259; prescripția franceză U.T.E. nr. C-12-300; prescripția germană VDE nr. 0165/4.66 și nr. 0170d/0171d/2.65; recomandările Comisiei Electrotehnice Internaționale (CEI) prevăzute în publicația nr. 79—3; proiectul de recomandări CAER privind unificarea standardelor pentru utilajul electric antiexploziv.

Simbolul caracteristic adoptat de STAS 6789-63 pentru marcarea aparatelor electrice antiexplozive cu protecție intrinsecă este (Ex) — i.

Aparatele electrice antiexplozive protejate în construcție cu siguranță intrinsecă pot funcționa, în condițiile prescrise prin actul lor de omologare, în medii cu pericol de explozie datorită unor gaze sau vapori inflamabili, care împreună cu aerul formează amestecuri explozive.

Caracteristica modalității de prevenire a amorsării unor explozii prin adoptarea de aparate electrice cu siguranță intrinsecă constă în faptul că eficiența protecției este condiționată de parametrii ansamblului de circuite electrice, în care aceste aparate funcționează.

În concepția publicației CEI nr. 79-3 din anul 1963, un circuit electric sau o parte dintr-un circuit electric este cu siguranță intrinsecă, atunci cînd scînteile electrice care se pot produce în mod normal (de exemplu, la deschiderea sau la închiderea circuitului) sau care se pot produce accidental (cum ar fi în cazul unui scurtcircuit sau în cazul unei puneri la pămînt) nu sînt în măsură să aprindă, în condițiile de încercare prescrise, amestecurile explozive pentru care ele sînt prevăzute.

Pentru a determina dacă un circuit sau o parte din circuit posedă proprietatea de siguranță intrinsecă, acesta este supus unei încercări în cursul căreia se simulează o ruptură sau un scurtcircuit în calea de curent, închizîndu-se sau deschizîndu-se contactele unui aparat special.

Conform publicației CEI nr. 79-3 amestecurile explozive de gaz-aer în care urmează să se facă încercările aparatelor și circuitelor electrice antiexplozive în protecție cu siguranță intrinsecă sînt grupate în patru clase, și anume:

1) clasa metan: amestec metan cu aer, cu o concentrație de 8,3% vol. metan;

2) clasa pentan: amestec de pentan cu aer, cu o concentrație de 3,9% vol. pentan;

3) clasa etilenă: amestec de etilenă cu aer, cu o concentrație de 7,8% vol. etilenă;

4) clasa hidrogen: amestec de hidrogen cu aer, cu o concentrație de 21% vol. hidrogen.

Amestecurile de gaz-aer menționate sînt amestecuri reprezentative pentru cele patru clase. Toate celelalte amestecuri explozive se încadrează într-una din aceste clase.

Noua prescripție germană VDE nr. 0170d/0171d/2.65 cuprinde și tratează în mod explicit construcția antiexplozivă în protecție cu siguranță intrinsecă. Această prescripție distinge:

— circuite cu siguranță intrinsecă, în care scînteile electrice care pot apărea în cazul unui scurtcircuit sau la întreruperea circuitului, nu sînt în măsură să amorseze aprinderea amestecurilor explozive de gaz-aer sau vapori-aer;

— instalații cu siguranță intrinsecă, care sînt compuse din circuite cu siguranță intrinsecă, care trebuie să se diferențieze în mod clar de alte circuite.

Încercările acestor circuite și instalații cu siguranță intrinsecă sînt făcute în condițiile prescrise de aceste prescripții, formîndu-se astfel două grupe, și anume:

— grupa metan, notată cu (Sch).*i*;

— grupa hidrogen, notată cu (Ex).*i*.

Proiectul de recomandări CAER împarte aparatele electrice antiexplozive cu siguranță intrinsecă în două grupe distincte, după destinația lor, și anume:

— grupa aparatelor destinate sectorului minier, marcate cu litera M, pentru care se prescrie o încercare a aparatului împreună cu circuitul aferent într-un amestec de metan cu aer cu o concentrație de 8,5% vol. metan;

— grupa aparatelor destinate industriei chimice, marcate cu litera H, care urmează a fi încercate împreună cu circuitele aferente într-un amestec de hidrogen cu aer cu o concentrație de 20—25% vol. hidrogen.

Se menționează că datorită regimurilor de funcționare, impuse pentru circuitele cu siguranță intrinsecă, acest mod de protecție este folosit mai ales pentru circuite de măsură și control ca și pentru anumite elemente de automatizare.

1. Caracteristicile electrice ale circuitelor cu siguranță intrinsecă

La închiderea sau deschiderea unui contact care face parte dintr-un circuit electric apar adeseori scîntei electrice vizibile, care pot amorsa aprinderea amestecurilor explozive de gaze-aer sau vapori-aer, în cazul cînd energia acestor scîntei prezintă o anumită valoare. Capacitatea de aprindere a acestor scîntei electrice depinde de amestecul gaz-aer (felul gazului și proporția de amestec, presiune, temperatură etc.), de dispoziția contactelor, care produc astfel de scîntei (forma și materialul din care sînt confecționate, de viteza de deplasare a contactelor) și, în final, de caracteristicile electrice ale circuitului (tensiune, valoarea curentului, rezistența ohmică a circuitului, inductanța și capacitatea întregului circuit).

În funcție de caracteristicile electrice ale întregului circuit, energia cuprinsă în scînteile care se formează la deschiderea contactului este dată de formula:

$$Wm = \frac{1}{2} \cdot L \cdot I^2$$

Deci această energie este funcție de inductanța proprie a întregului circuit și de valoarea curentului din circuit.

Pericolul amorsării unei explozii a amestecurilor explozive de gaze-aer sau vapori-aer poate apărea și prin descărcarea energiei acumulate în elementele capacitive care se găsesc în aparat sau chiar în circuit $\left(We = \frac{1}{2} \cdot C \cdot U^2\right)$.

Avînd în vedere cele menționate, noile prescripții VDE 0170d/0171d/2.65 indică în anumite diagrame valorile caracteristicilor electrice ale circuitelor cu siguranță intrinsecă care pot duce la aprinderea amestecurilor explozive. Aceste diagrame au fost stabilite cu aparatul de încercat prevăzut în aceste prescripții, și anume în mod distinct pentru un amestec de metan-aer, cu o concentrație de $8{,}5 \pm 0{,}5\%$ vol. metan, ca și pentru un amestec hidrogen-aer, cu o concentrație de $21 \pm 1\%$ vol. hidrogen.

Astfel, în figura 1 se redă curentul minim de aprindere în funcție de întreaga inductanță a circuitului, acesta fiind alimentat la tensiunea de 24 V.

Se observă că cele două caracteristici sînt aproape paralele, curentul de aprindere, pentru aceeaşi inductanţă, fiind de peste trei ori mai mare pentru amestecul de metan-aer decît pentru amestecul hidrogen-aer.

În figura 2 se redă tensiunea minimă de aprindere în funcţie de întreaga capacitate a circuitului, pentru un circuit capacitiv. Din această diagramă se observă că în cazul amestecului de metan-aer tensiunea de aprindere creşte mai mult, pe măsură ce capacitatea întregului circuit scade, decît în cazul amestecului hidrogen-aer. Cele două caracteristici (pentru metan şi hidrogen) se îndepărtează una de alta pe măsură ce capacitatea circuitului scade.

În figura 3 se redă curentul minim de aprindere în funcţie de tensiune, pentru un circuit pur rezistiv. În acest caz se observă că valoarea curentului de aprindere este mult mai apropiată pentru cele două cazuri (metan, hidrogen) decît în cazul circuitelor inductive sau capacitive.

Prin încercări multiple s-au putut determina, deosebit de limitele de aprindere pentru diferitele circuite, şi limita siguranţei intrinseci pentru aceleaşi circuite.

Astfel în figura 4 se prezintă limita de aprindere şi limita siguranţei intrinseci pentru un circuit inductiv în cazul amestecurilor de hidrogen-aer. Pe aceeaşi diagramă s-a indicat şi limita scînteilor vizibile care rămîne totuşi în zona siguranţei intrinseci.

În figura 5 sînt date limita de aprindere şi limita siguranţei intrinseci pentru un circuit capacitiv, pentru amestecul hidrogen-aer.

Din diagramele prezentate în figurile 4 şi 5 se observă că limita siguranţei intrinseci coboară în medie cu circa 10% sub limita de aprindere în cazul circuitelor inductive şi cu circa 25% în cazul circuitelor capacitive. Această marje de siguranţă poate fi sporită în funcţie de importanţa instalaţiilor şi de modul de realizare a circuitelor cu siguranţă intrinsecă, luate în ansamblul lor.

Pentru cazul unui circuit rezistiv s-a putut prezenta într-o singură diagramă (fig. 6) dependenţa dintre curentul i, tensiunea U, puterea utilă şi sarcina rezistivă utilă, ohmi, înscriindu-se pe această diagramă domeniul siguranţei intrinseci.

Din această diagramă rezultă că pentru un circuit rezistiv, pentru a ne încadra în domeniul siguranţei intrinseci, curentul din circuit nu trebuie să depăşească 50 mA, iar tensiunea trebuie să fie limitată la 12 V, aceste limite fiind diminuate în cazul în care circuitele respective nu sînt lipsite de o anumită inductanţă sau capacitate.

Prescripţiile germane VDE 0165/4.66 prevăd că nu este necesar să se adopte o construcţie cu siguranţă intrinsecă Ex (*i*) în cazul instalaţiilor în care se folosesc fotoelemente sau termoelemente, a căror tensiune în gol nu este mai mare de 1 V şi al căror curent de scurtcircuit nu depăşeşte 0,1 A, cu condiţia ca acestea să servească la alimentarea nemijlocită a aparatelor de măsură, ca, de exemplu, milivoltmetre, iar energia totală din circuit să nu fie mai mare decît 20 μj.

Pe baza unor multiple experimentări efectuate, se poate afirma, în general, că într-un circuit cu siguranţă intrinsecă energia scînteilor produse la contactele aparatelor montate în acest circuit nu trebuie să depăşească 20 μj. În cazul cînd circuitul este alimentat sub o tensiune de 6—12 V, această energie-limită admisă se atinge fie atunci cînd inductanţa proprie a întregului circuit este de maximum 100 mH, iar valoarea curentului din circuit este de maximum 20 mA, fie atunci cînd inductanţa proprie a circuitului este de 3 mH, iar valoarea curentului din circuit este de maximum 100 mA.

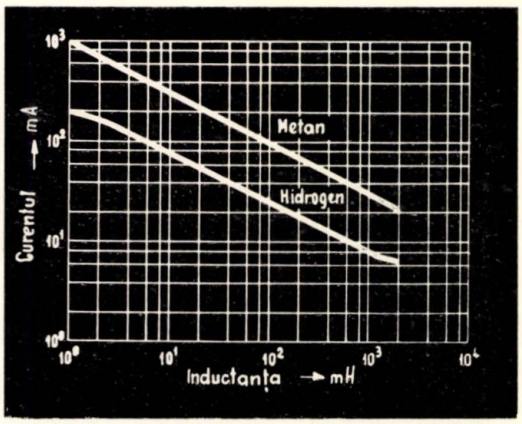


Fig. 1. Curentul minim de aprindere în funcţie de inductanţă, pentru circuitul inductiv (tensiunea de lucru 24 V).

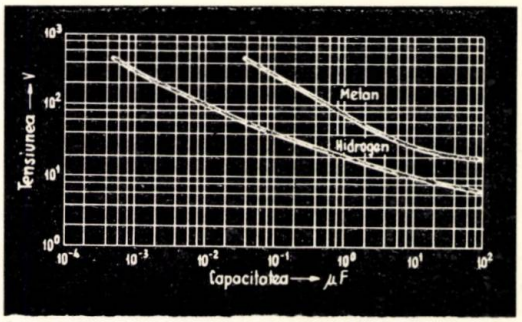


Fig. 2. Tensiunea minimă de aprindere în funcţie de capacitate, pentru circuit capacitiv.

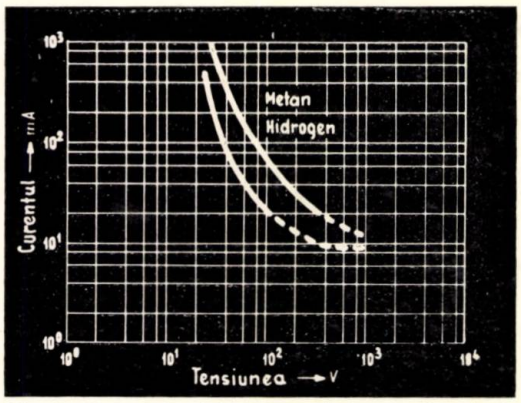


Fig. 3. Curentul minim de aprindere în funcţie de tensiune, pentru circuit cu rezistenţă ohmică.

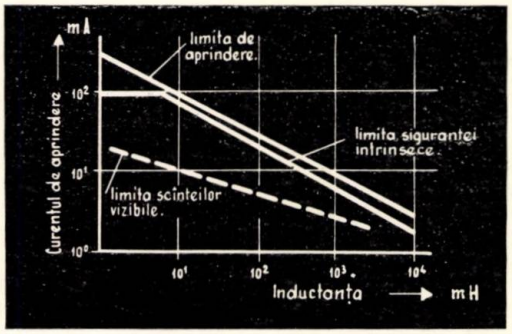


Fig. 4. Limita de aprindere şi limita siguranţei intrinseci pentru circuit inductiv.

2. Blocurile pentru alimentarea aparatelor şi circuitelor cu siguranţă intrinsecă

Este important de menţionat că blocurile destinate alimentării aparatelor şi circuitelor cu siguranţă intrinsecă trebuie să fie, de obicei, aşezate în afara spaţiilor cu pericol de explozie. Tensiunea lor trebuie limitată la maximum 12 V, iar valoarea curentului la maximum 100 mA.

Pentru limitarea curentului din circuitul cu siguranţă intrinsecă, blocul de alimentare va fi prevăzut în construcţia lui cu o rezistenţă limitatoare R_i, după cum se arată în figura 7. În aceeaşi figură se indică caracteristica tensiune-curent pentru un astfel de bloc de alimentare.

Curba 2 din figura 7 reprezintă caracteristica tensiune-curent a blocului de alimentare, în cazul cînd se montează în blocul de alimentare o diodă Zener. În acest caz se observă

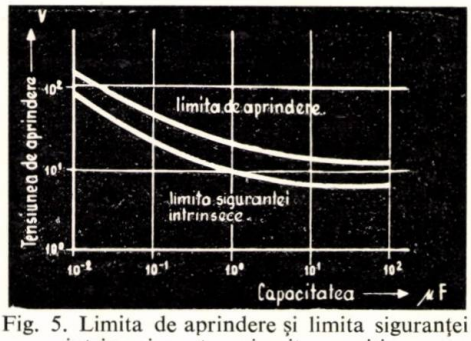


Fig. 5. Limita de aprindere și limita siguranței intrinseci pentru circuit capacitiv.

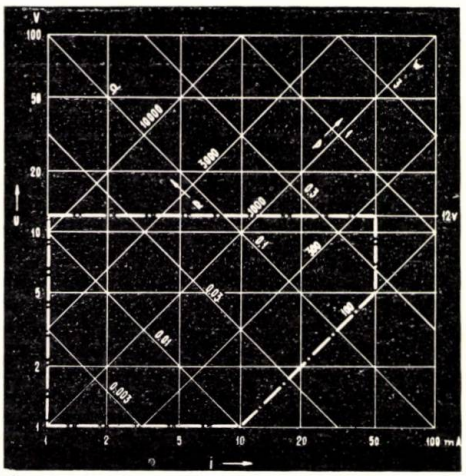


Fig. 6. Tensiunea U, puterea P și rezistența R în funcție de curentul din circuit i pentru un sistem avînd un curent impus (linia punctată reprezintă domeniul protecției cu «siguranță intrinsecă»).

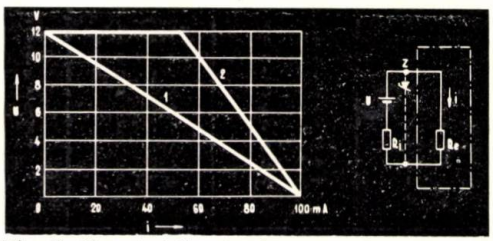


Fig. 7. Caracteristica tensiune-curent pentru un bloc destinat alimentării unui circuit cu siguranță intrinsecă:

1 — element liniar; *2* — cu diodă Zener.

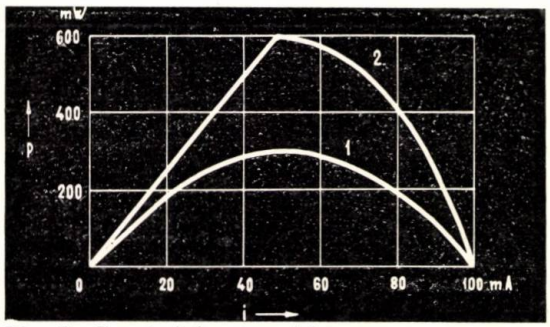


Fig. 8. Caracteristica teoretică putere-curent pentru un bloc destinat alimentării unui circuit cu siguranță intrinsecă:

1 — element liniar: *2* — cu diodă Zener.

că tensiunea este menținută la o valoare constantă pînă la o anumită valoare a curentului, iar după aceea urmează o linie descendentă.

În figura 8 s-au indicat caracteristicile putere-curent ale blocului de alimentare pentru cazurile indicate în figura 7. Puterea indicată este puterea efectiv consumată în rezistența utilă R_e.

3. Caracteristicile constructive ale protecției cu siguranță intrinsecă

Aparatele și circuitele cu siguranță intrinsecă prezintă anumite caracteristici constructive, în afară de caracteristicile electrice, astfel încît acestea să corespundă scopului propus.

Comisia permanentă pentru construcția de mașini, Secția 10 din cadrul CAER, în proiectul de recomandări elaborate în scopul unificării prescripțiilor și standardelor privind construcția utilajului antiexploziv indică condițiile constructive ale aparatelor electrice în protecție cu siguranță intrinsecă. În mod general, aceste caracteristici constructive, pot fi rezumate astfel:

— carcasa trebuie să fie metalică sau din materiale care să reziste la solicitările care s-ar putea produce. Gradul de protecție trebuie să fie IP-54, și în cazuri speciale se poate admite IP-44;

— capacele carcaselor trebuie să fie fixate cu șuruburi sau dispozitive speciale de închidere.

— bornele și cutiile de conexiuni trebuie să fie într-o construcție specială, prevăzîndu-se anumite distanțe, compartimentări etc.;

— aparatele și circuitele cu siguranță intrinsecă nu trebuie să fie legate la pămînt în nici un punct, atîta timp cît funcționarea aparatelor respective nu necesită acest lucru;

— elementele componente ale aparatelor trebuie să fie astfel dimensionate încît încălzirea lor în exploatare normală sau în urma unei defectări să nu depășească anumite limite (30—50°C);

— conductoarele cablurilor care fac parte din circuite cu siguranță intrinsecă nu se vor conecta cu alte conductoare, păstrîndu-se între acestea o distanță minimă;

— conductoarele din circuitele cu siguranță intrinsecă trebuie să aibă o culoare distinctă (de obicei albastru-deschis), pentru a putea fi deosebite de celelalte conductoare;

— sursele și blocurile de alimentare a aparatelor, respectiv a circuitelor cu siguranță intrinsecă, trebuie să fie prevăzute cu dispozitive pentru limitarea curentului de scurtcircuit;

— contactele aparatelor cu siguranță intrinsecă trebuie să fie construite din metale care au punct ridicat de topire și care sînt lipsite de vîrfuri ascuțite;

— anumite elemente care intră în compunerea aparatelor, cum ar fi condensatoare, diode etc., trebuie să se prezinte în construcții speciale și montate în scheme verificate în mod riguros.

Este interesant să se menționeze anumite condiții privind protecția cu siguranță intrinsecă prevăzute în noile prescripții VDE 0165/4.66, care se referă la executarea instalațiilor electrice în mediu cu pericol de explozie.

Ținînd seamă de importanța practică a acestor condiții, se vor enumera unele din acestea, și anume:

— Instalațiile cu siguranță intrinsecă pot fi folosite numai dacă ele corespund protecției (Ex) *i*, conform VDE 0171d/2.65. În cazul cînd sursa de curent se montează în interiorul spațiului cu pericol de explozie, aceasta va trebui să fie prevăzută în mod suplimentar cu una dintre protecțiile (Ex) *e* (cu siguranță mărită) sau (Ex) *d* (antideflagrantă). Eventualele condiții limitative prevăzute în certificatele de omologare sau de calitate (ca, de exemplu, inductanța sau capacitatea circuitului) trebuie să fie respectate.

— Circuitele cu siguranță intrinsecă vor putea fi asociate în instalații care nu sînt prevăzute cu siguranță intrinsecă numai în cazul cînd pentru astfel de instalații există în prealabil certificate corespunzătoare.

Acest lucru nu se aplică pentru dulapuri de măsură și comandă, în cazul cînd acestea satisfac prevederile punctului următor.

— În dulapuri de măsură și comandă ca și în instalații similare este necesar ca clemele de legătură să fie separate în mod sigur de acelea care aparțin circuitelor care nu sînt cu siguranță intrinsecă (de exemplu prin pereți despărțitori sau prin distanțe de minimum 50 mm). În afară de aceasta, părțile

componente ale unei instalații cu siguranță intrinsecă trebuie să fie marcate în mod clar și distinct.

— Conductoarele circuitelor cu siguranță intrinsecă nu trebuie să fie adunate la un loc cu alte conductoare, acest lucru fiind valabil și pentru cabluri, țevi sau mănunchiuri.

— În conductoarele mobile, se vor aduna la un loc mai multe circuite cu siguranță intrinsecă, numai în cazul cînd se vor folosi cel puțin conductoare de tipul NMH (MCM) sau de un alt tip similar. Conductoare mobile cu izolație de materiale plastice vor putea fi folosite numai la temperaturi de peste + 5°C.

— Circuitele cu siguranță intrinsecă nu vor putea fi legate nici la pămînt, nici unele cu altele, decît în cazul cînd certificatele respective de omologare sau calitate vor permite în mod expres acest lucru.

— În instalațiile cu siguranță intrinsecă trebuie să se folosească numai conductoare izolate, a căror tensiune de încercare dintre conductoare, ca și dintre conductoare și pămînt, să fie de minimum 500 V curent alternativ.

— Mantaua din cauciuc sau din material plastic sau îmbrăcămintea de protecție a cablurilor și conductoarelor folosite în instalațiile cu siguranță intrinsecă trebuie să fie colorate în albastru-deschis, vopseaua respectivă fiind durabilă în timp. Pentru alte scopuri, în spații cu pericol de explozie, nu se vor folosi cabluri și conductoare astfel colorate.

— Instalațiile avînd circuite cu siguranță intrinsecă vor trebui să fie astfel construite încît siguranța intrinsecă a circuitelor să nu fie prejudiciată prin influența cîmpurilor electrice sau magnetice exterioare (de exemplu prin folosirea conductoarelor ecranate, respectiv împletite).

— Stabilirea distanței în aer sau distanței de conturnare între circuitele cu siguranță intrinsecă și cele fără siguranță intrinsecă are în vedere suma tensiunilor de lucru din ambele circuite. În cazul cînd suma acestor tensiuni este de 250 V, distanța în aer este de 6 mm, iar distanța de conturnare este de 12 mm. Pentru cazul cînd suma tensiunilor este de 380—440 V distanța în aer este de 6 mm, iar distanța de conturnare este de 14 mm. În nici un caz distanța în aer nu va coborî sub 6 mm.

Concluzii

În normativele și prescripțiile existente în prezent în țara noastră nu se face nici o mențiune în legătură cu folosirea și montarea aparatelor electrice și circuitelor cu siguranță intrinsecă.

Acest fapt determină studierea și respectarea diferitelor prevederi înscrise în prescripțiile străine, unele dintre aceste prevederi fiind menționate în cele precedente.

Este necesar să se respecte întocmai indicațiile date de furnizorii aparatelor cu siguranță intrinsecă sau cele înscrise în certificatele de omologare sau în normele de fabricație.

Montarea aparatelor cu siguranță intrinsecă ca și realizarea circuitelor cu siguranță intrinsecă necesită o atenție deosebită.

Termoelementele destinate măsurării temperaturilor, inclusiv milivoltmetrele la care acestea sînt racordate, prevăzute într-o execuție obișnuită, pot fi montate în spații unde există pericol de explozie, întrucît energia care intră în joc în aceste circuite este foarte mică.

Termorezistențele care servesc pentru măsurarea temperaturilor pot fi montate în mediu cu pericol de explozie în execuție normală obișnuită, cu condiția ca întregul circuit în care acestea se montează să se prezinte sub forma unui circuit cu siguranță întrinsecă (sursa de energie, conductoare etc.). Diferitele traductoare rezistive care servesc pentru telesemnalizarea anumitor poziții pot fi montate în mediu cu pericol de explozie cu condiția ca acestea să fie prevăzute cu o protecție în siguranță intrinsecă, iar întregul circuit din care acestea fac parte să fie realizat, de asemenea, cu siguranță intrinsecă.

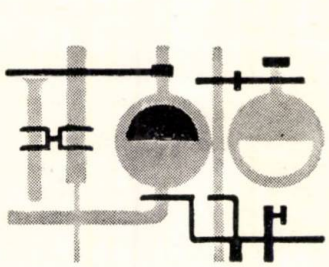
După montarea aparatelor și a circuitelor cu siguranță intrinsecă este necesar să se facă o verificare atentă, făcîndu-se în același timp și măsurătorile necesare pentru a se stabili dacă toate condițiile prevăzute în certificatele de omologare sau prescripțiile respective au fost îndeplinite.

Este important de reținut că un aparat electric cu siguranță intrinsecă nu poate fi desprins de circuitul în care se montează iar acest circuit trebuie să îndeplinească în totalitatea lui toate caracteristicile și condițiile prevăzute pentru un circuit cu siguranță intrinsecă.

De aceea, la adoptarea folosirii aparatelor și circuitelor cu siguranță intrinsecă este necesar să se aprofundeze toate condițiile de montare și folosire prevăzute de furnizori și toate datele înscrise în certificatele de omologare.

Bibliografie

1. Freytag, H. H. Handbuch der Raumexplosion, Verlag Chemie Weinheim, 1965.
2. Eggers, R. H. În: AEG Mitteilungen, **53**, nr. 5/6, 1963, p. 188.
3. CAER. Proiectul de recomandări privind unificarea prescripțiilor și standardelor pentru utilajul electric antigrizutos și antiexplosiv. IDT, 1965.
4. * * * Elektrische und Wärmetechnische Messungen, Editura Hartmann und Braun, Frankfurt, 1965.
5. STAS — 6789-63. Utilaje electrice antiexplozive.
6. VDE — Vorschriften: nr. 0165/4.66 și nr. 0170d/0171d/2.65.
7. C.E.I. Publication 79—3/1963: Essais du matériel à sécurité intrinséque, Zürich, 1963.



SCURTE COMUNICĂRI

I. Grecu, S. Barbu: **O nouă metodă de determinare a *p*-tiosemicarbazonbenzochinonaminoguanidinei**

p-Tiosemicarbazonbenzochinonaminoguanidina, cunoscută sub denumirea de ambazon, inversal, guanotiazină, iar la noi sub denumirea de faringosept, este o substanţă cristalină, roşie cu punctul de topire 192°C, foarte greu solubilă în apă, dar solubilă în alcool. Are o acţiune bacteriostatică faţă de streptococul hemolitic, pneumococ şi streptococul viridans.

În terapeutica noastră se foloseşte, sub denumirea de *faringosept* sub formă de comprimate care conţin 0,01 g substanţă activă pe comprimat, în profilaxia şi tratamentul infecţiilor acute cu poarta de intrare bucofaringiană, gingivite, stomatite, tratamentul postoperator al amigdalectomiilor etc.

În literatura de specialitate sînt descrise puţine metode de determinare, printre care o metodă polarografică [1] şi o metodă volumetrică [2, 3].

După norma internă a fabricii producătoare «Terapia» — Cluj, determinarea faringoseptului se face indirect prin determinarea sulfului din moleculă sub formă de sulfat, după arderea substanţei într-o bombă calorimetrică.

Metoda care se propune se bazează pe formarea reineckatului *p*-tiosemicarbazonbenzochinonaminoguanidinei, în care raportul de combinare este 1 : 1, la tratarea substanţei dizolvate în HCl 1 : 1, cu un exces de soluţie de sare Reincke 1%.

Modul de lucru

O cantitate exact cîntărită de substanţă se dizolvă în aproximativ 25 cm³ soluţie HCl 1 : 1 şi se diluează cu apă distilată la un volum de 40—50 cm³.

Soluţia obţinută se tratează cu un exces de soluţie de sare Reincke 1%, recent preparată şi filtrată (circa 50 cm³). Precipitatul format se menţine la rece (eventual la gheaţă) o jumătate de oră, după care se filtrează printr-un creuzet filtrant G_4. Aducerea precipitatului în creuzet se face cu ajutorul unei soluţii apoase de sare Reincke 0,1%; în final se spală cu 2—3 cm³ apă distilată. Se usucă la etuvă la 105°C pînă la greutate constantă.

Factorul de transformare $f = 0{,}43057$. Cîteva dintre rezultatele obţinute la determinarea substanţei ca atare sînt trecute în tabela 1.

Tabela 1

Substanţă cîntărită, g	Precipitat cîntărit, g	Substanţă găsită, g	Substanţă găsită, %	$\overline{X}$	Eroare faţă de $\overline{X}$
0,07965	0,18350	0,07980	99,05	99,39	−0,34
0,11400	0,26220	0,11289	99,02		−0,37
0,11992	0,27670	0,11913	99,34		−0,05
0,12131	0,28001	0,12056	99,29		+0,10
0,12499	0,28885	0,12421	99,45		+0,06
0,12452	0,28692	0,12353	99,29		−0,10
0,12550	0,29030	0,12499	99,59		+0,20
0,12913	0,29800	0,12830	99,28		−0,11
0,13435	0,31007	0,13340	99,29		−0,10
0,15502	0,35976	0,15490	99,90		−0,51
0,18450	0,42610	0,18346	99,43		+0,04
0,22001	0,50978	0,21949	99,76		+0,37

Rezultatul calculului statistic.

$\alpha = 0{,}95 \quad S = \pm 0{,}2332 \quad A = 99{,}39 \pm 0{,}14\%$

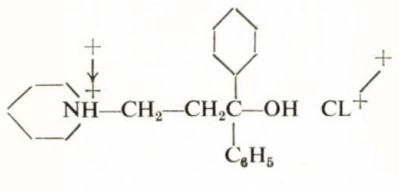
$t_\alpha = 2{,}20 \quad S_{\overline{X}} = \pm 0{,}0664$

1. Strinkova, V. În: Ceckoslov. Farm. **7**, 1958), p. 572.
2. Ionescu, C. şi Schwartz, I. În: Rev Chim. **16**, nr. 6, 1965 p. 348.
3. Smith, G. S. În: Chem. Soc., 1957, p. 1 325.

Facultatea de farmacie, Cluj, Catedra de chimie anorganică.

R. Simionovici, H. Aftalion şi F. Albert: **O nouă metodă de dozare a produsului clorhidrat de trihexifenidil, substanţă şi comprimate (Romparkin)**

Produsul studiat este clorhidratul de 1-ciclohexil-1-fenil-3-piperidinpropanol, avînd formula brută $C_{20}H_{31}NO—HCl$, masa moleculară 337,94 şi formula de structură:



Metodele de dozare prevăzute în literatura de specialitate sînt: metoda prin protometrie în mediu neapos pentru substanţă (1, 2, 3) şi o metodă spectrofotometrică pentru produs condiţionat sub formă de comprimate (1, 2).

Aplicarea acestor metode la comprimatele preparate în ţară nu a dat rezultate satisfăcătoare, din cauza interferenţei substanţelor ajutătoare prezente în formula comprimatelor, într-o proporţie foarte mare faţă de substanţa activă (100 : 2). În plus, metoda spectrală este mult prea laborioasă, iar rezultatele sînt nereproductibile.

Scopul cercetării efectuate a fost elaborarea unei metode cît mai rapide şi corecte pentru determinarea substanţei active din comprimate. Pentru aceasta s-a folosit un procedeu de dozare a bazelor organice prin semimicrovolumetrie în fază eterogenă cu ajutorul dodecilsulfatului de sodiu (4, 5). Metodele de dozare cu agenţi activi de suprafaţă anionici sau cationici se bazează pe formarea de săruri între aceştia şi un colorant cu caracter opus, precum şi pe reacţia dintre agenţi cationici şi anionici în prezenţă sau în absenţă de colorant. Ca fază organică s-a folosit cloroformul, şi ca indicator de culoare galben dimetil. Metoda a fost experimentată pe substanţa ca atare, cu rezultate bune.

După stabilirea condiţiilor de lucru s-a experimentat, cu aceeaşi tehnică, dozarea pe comprimate — unde s-au obţinut de asemenea rezultate corespunzătoare. Eroarea metodei nu depăşeşte ± 1%.

Modul de lucru

O cantitate de 0,030—0,040 g substanţă (clorhidrat de trihexifenidil) se aduce într-un vas de titrare, cu dop rodat şi se dizolvă în 20 cm³ apă. Se adaugă 20 cm³ cloroform şi 5 cm³ soluţie acido-alcoolică de indicator galben dimetil în acid sulfuric 5% şi se agită puternic, pînă cînd faza cloroformică devine galbenă, şi faza apoasă incoloră. Se titrează cu soluţie de dodecilsulfat de sodiu 0,01 m, agitînd continuu pînă la schimbarea coloraţiei în faza cloroformică de la galben pînă la roz.

1 cm³ dodecilsulfat de sodiu 0,01 m corespunde la 0,00338 g $C_{20}H_{31}NO \cdot HCl$.

Dozarea comprimatelor se face pe o cantitate de pulbere de comprimate corespunzătoare la 0,040 g substanţă activă.

Concluzii

Faţă de metodele indicate în literatura de specialitate pînă în prezent această metodă prezintă o serie de avantaje, şi anume:

1. Elimină interferenţa ingredientelor uzuale şi deci elimină necesitatea izolării substanţei active din masa de comprimate.
2. Asigură dizolvarea completă a diverselor componente din amestec, deoarece foloseşte ca mediu de reacţie un sistem de două faze lichide nemiscibile.
3. Separarea materiilor inerte insolubile devine inutilă.
4. Se poate efectua pe cantităţi mici de substanţă de cercetat, ceea ce în cazul de faţă se traduce prin folosirea unei probe de pulbere de comprimate corespunzătoare la 30—40 mg substanţă activă.

1. Farmacopeea britanică 1963.
2. Farmacopeea S.U.A. ed. XVII, 1965.
3. Farmacopeea română ed. VIII, 1963.
4. Gauthier, J. şi Renault, J. În: Chim. Anal. **39**, 1957, p. 189.
5. Pellerin F., Gauthier, J. şi Dernay, D. În: Ann. Pharm. Franc. **20**, 1962, p. 97.
6. Pellerin, F., Gauthier, J. şi Dernay, D. În: Ann. Pharm. Franc. **22**, 1964, p. 495.

Lucrare efectuată la Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, Bucureşti

L. Istrătescu-Guţi: **Specificitatea reactivilor 2,6-diclorfenolindofenol şi iodat de potasiu faţă de substanţe cu funcţii fenolice şi enolice**

O dată cu extragerea din plante a acidului ascorbic, în soluţie mai pot trece şi alte substanţe reducătoare, care nu au acţiune antiscorbutică, dar pot influenţa rezultatele obţinute la determinare.

Bezssonoff [2] studiind activitatea reducătoare a acidului ascorbic, în comparaţie cu a unor substanţe reducătoare cu funcţii fenolice, faţă de soluţia 2,6-diclorfenolindofenol arată că *p*-difenolii prezintă o acţiune reducătoare superioară în comparaţie cu *o*-difenolii, iar taninul o putere reducătoare mai scăzută.

Există produse vegetale, ca drojdia de bere, extractul de malţ, melasa, mierea etc., care conţin substanţe reducătoare care influenţează reactivul 2,6-diclorfenolindofenol. Această interferenţă a fost atribuită unor substanţe cu funcţie analogă acidului ascorbic, pe care Euler în 1933 le-a denumit reductone. Printre acestea se numără glucoreductona, acidul reductonic şi acidul 2,3-dicetogluconic [5]. După Mpson [4³], aceste substanţe nu s-ar afla în plantele proaspete, ci în preparatele prelucrate, rezultate din zaharuri la temperaturi şi *p*H-uri mari.

Marţius şi Euler, studiind viteza de decolorare a acidului ascorbic a unor substanţe reducătoare faţă de soluţiile 2,6-diclorfenolindofenol şi 2,6-dibromfenolindofenol, au demonstrat că la *p*H=2,5 numai acidul ascorbic, reductona, cisteina şi ergotionina reacţionează cu soluţiile menţionate şi că soluţia 2,6-diclorfenolindofenol ar prezenta maximum de specificitate [3].

Asupra specificităţii reactivului iodat de potasiu faţă de substanţele reducătoare menţionate, literatura de specialitate nu dă indicaţii. De aceea, pentru a putea caracteriza mai bine specificitatea soluţiilor 2,6-diclorfenolindofenol şi iodat de potasiu s-a efectuat un studiu comparativ al specificităţii acestor doi reactivi, faţă de unele substanţe cu funcţii fenolice (acid galic, acid tanic, hidrochinonă, rutozid şi hidrojuglonă) şi substanţe cu funcţii dienolice (reductonă, acid reductinic).

Reactivii. Soluţii de acid galic, acid tanic şi hidrochinonă p.a. de diferite concentraţii au fost preparate cu ajutorul unei soluţii de acid oxalic 1%.

Prepararea soluţiei de rutozid: 0,50 g substanţă se dizolvă la cald în alcool de 70°.

Prepararea soluţiei de hidrojuglonă: pericarpil verde de fruct de nuc se extrage cu soluţie de acid clorhidric diluat, şi soluţia obţinută se epuizează în repetate rînduri cu eter etilic. Soluţia eterică de distilă, şi reziduul, exact cîntărit, se dizolvă în soluţie de acid oxalic 1%.

Reductona şi acidul reductinic au fost obţinute conform indicaţiilor din literatura de specialitate [1, 5, 6].

Prepararea soluţiei de reductonă: 2 g glucoză se fierb cu 20 cm³ soluţie 10% de hidroxid de sodiu; după răcire se acidulează cu acid clorhidric.

Prepararea soluţiei de acid reductinic: 2 g pectină se fierb cu 30 cm³ acid clorhidric diluat, pînă cînd soluţia devine de culoare brună.

Modul de lucru: Diferite volume de soluţii s-au titrat cu soluţia 2,6-diclorfenolindofenol *n*/1 000 şi cu soluţia de iodat de potasiu *n*/250.

Cantitatea de reductonă sau acid reductinic determinată a fost calculată ca acid ascorbic.

Din analiza rezultatelor redate în tabelele 1 şi 2 se observă că:

— Acţiunea reducătoare a acidului tanic faţă de soluţia 2,6-diclorfenolindofenol începe de la concentraţia 5.10^{-2} şi creşte proporţional cu concentraţia, în timp ce acţiunea reducătoare a acidului galic este foarte mică şi rămîne constantă.

— Hidrochinona şi hidrojuglona au cea mai mare acţiune reducătoare. Aceasta se manifestă de la concentraţia de 1.10^{-3}, respectiv la concentraţia de $2{,}5.10^{-4}$. În cazul hidrochinonei creşte proporţional cu concentraţia, pentru concentraţii de 0,001—0,004, după care variază neregulat.

— Faţă de soluţia de iodat de potasiu, acidul galic, acidul tanic, hidrochinona şi hidrojuglona nu au putere reducătoare. Hidrojuglona influenţează însă calitativ virajul.

Deoarece pentru determinarea hidrochinonei se recomandă metoda iodometrică, s-a cercetat de ce hidrochinona nu manifestă acţiune reducătoare faţă de soluţia de iodat de potasiu. În acest scop s-a urmărit comportarea hidrochinonei faţă de soluţia de iodat de potasiu, la diferite *p*H-uri. S-a constatat că la *p*H = 1,50—2,00 (stabilit cu ajutorul unei soluţii de acid oxalic 1%) hidrochinona nu influenţează acest reactiv, în timp ce la *p*H = 2,5, obţinut prin adăugarea de acetat de sodiu la soluţia de acid oxalic sau cu o soluţie de acid acetic, hidrochinona reacţionează cu acest reactiv.

— Puterea reducătoare a rutozidului, neînsemnată faţă de soluţia 2,6-diclorfenolindofenol, se manifestă faţă de soluţia de iodat de potasiu, concentraţia minimă fiind $2{,}5.10^{-2}$.

— Reductona şi acidul reductinic au o acţiune reducătoare atît asupra soluţiei 2,6-diclorfenolindofenol, cît şi asupra soluţiei de iodat de potasiu. În ambele cazuri acţiunea reducătoare a acestor substanţe creşte proporţional cu concentraţia lor.

— Cantităţile de reductonă, determinate ca acid ascorbic, sînt mai mari în cazul determinării cu soluţia 2,6-diclorfenolindofenol decît în cazul determinării cu

Tabela 1

PUTEREA REDUCĂTOARE A SUBSTANŢELOR CU FUNCŢII FENOLICE FAŢĂ DE SOLUŢIA: 2,6-DICLORFENOLINDOFENOL ŞI SOLUŢIA DE IODAT DE POTASIU

Substanţa	Cantitatea, g	DFI, cm³	KJO_3, cm³	Observaţii
Acid galic	0,05	0,20	0	
	0,10	0,20	0	
	1,00	0,20	0	
Acid tanic	0,05	0,50	0	
	0,10	1,00	0	
	1,00	2,00	0	
Hidrochinonă	0,001	0,50	0	
	0,002	1,00	0	
	0,004	2,00	0	
	0,008	2,50	0	
	0,010	2,50	0	
	0,020	3,50	0	
	0,040	4,50	0	
	0,060	5,00	0	
Hidrojuglonă	0,00025	0,30	0,10	la titrare cu KJO_3 soluţia este verde
	0,00250	1,50	0,10	
	0,00500	3,50	0,10	
Rutozid	0,025	0,05	0,25	la titrare cu KJO_3 soluţia este violetă
	0,050	0,05	0,50	
	0,075	0,05	0,75	

Tabela 2

PUTEREA REDUCĂTOARE A SUBSTANŢELOR CU FUNCŢII DIENOLICE FAŢĂ DE SOLUŢIA 2,6-DICLORFENOLINDOFENOL ŞI SOLUŢIA DE IODAT DE POTASIU

Soluţia	Soluţie, cm³	Soluţie DFI, cm³	Cantitatea determinată ca H_2A la		Soluţie KJO_3, cm³	Cantitatea determinată ca H_2A la	
			vol. exp.	%		vol. exp.	%
Reductonă	0,10	2,4	0,00021	0,21	0,4	0,00014	0,14
	0,20	4,8	0,00042	0,21	0,8	0,00028	0,14
	0,30	7,2	0,00063	0,21	1,0	0,00035	0,12
Acid reductinic	0,10	0,9	0,00008	0,08	0,15	0,00005	0,05
	0,20	2,0	0,00018	0,09	0,30	0,00011	0,05
	0,30	3,0	0,00026	0,08	0,40	0,00014	0,05
	0,40	3,5	0,00031	0,08	0,50	0,00018	0,05
	0,50	4,5	0,00040	0,08	1,00	0,00035	0,07

soluția de iodat de potasiu (respectiv 0,21—0,14% pentru reductonă și 0,08—0,05% pentru acid reductinic). Deci, prezența acestor substanțe alături de acidul ascorbic contribuie la obținerea de valori mai mari decît valoarea reală de vitamină C, existentă în produsul vegetal.

Concluzii

Din studiul comparativ al metodelor Tillmans și iodatometrică privind specificitatea reactivilor 2,6-diclorfenolindofenol și iodat de potasiu, față de acidul ascorbic, în prezența unor substanțe cu funcții fenolice și enolice, se desprind următoarele concluzii:

1. Acidul tanic, hidrochinona și hidrojuglona au acțiune reducătoare față de soluția 2,6-diclorfenolindofenol în mediu de acid oxalic, dar nu față de soluția de iodat de potasiu.
2. Substanțele de tip flavonic, respectiv rutozidul, în mediu de acid oxalic, interferează cu soluția de iodat de potasiu, influențînd totodată și culoarea virajului.
3. Reductona și acidul reductinic prezintă putere reducătoare față de ambii reactivi: puterea reducătoare a reductonei și acidului reductinic este mai mare față de soluția 2,6-diclorfenolindofenol decît față de soluția de iodat de potasiu.
4. Metoda iodatometrică arată o mai mare specificitate pentru determinarea acidului ascorbic, în prezență de substanțe cu funcții fenolice sau enolice existente în mediile biologice.

1. Barakat, Z. M., Shehab, K. S., El Sadr, M. M. În: Analyst, **80**, 1955, p. 828—830.
2. Bezssnoff, N. M., Delire, A. și Wien, V. H. În: Bull. Soc. Chim. Biol., **16**, 1934, p. 1 145.
3. Ferrand, M. În: Étude critique de quelques méthodes chimique de dosage de l'acid ascorbique. Thèse pour le doctorat, Lyon, nr. 244,, 1936, p. 50.
4. Mapson, L. W. În: J. Soc. Chem. Ind. **62**, 1943, p. 223—232. (din Chem. Abstr., **38**, p. 29 829 f).
5. Paech, K. și Tracey, V. M. În: Moderne Methoden der Pflanzenanalysen, Ed. Springer. Berlin, **II**, 1955, p. 104.
6. Reichstein, T. și Oppenhauer, R. În: Helv. Chim. Acta, **16**, 1933' p. 988.

CRONICĂ

INCEPUTURILE MEȘTEȘUGURILOR ȘI ALE INDUSTRIEI CHIMICE IN ȚARA NOASTRĂ

« Practica chimică a început în cadrul industriei casnice de o imemorabilă vechime, de o întindere imensă și de o valoare și o originalitate cu totul deosebită, formînd cu dreptate un motiv de mîndrie pentru poporul nostru așa de bine înzestrat » [1].

Îndeletnicirea prelucrării metalelor, ca de altfel și celelalte meșteșuguri, este mult mai veche decît se menționează în primele izvoare scrise, care cuprind relatări despre această preocupare.

Descoperirile arheologice de pe întreg cuprinsul patriei noastre atestă prelucrarea metalelor din cele mai vechi timpuri, în legătură cu necesitățile zilnice ale populației. De altfel, metalurgiștii au fost primii specialiști care s-au diferențiat din sînul societății, odată cu accentuarea diviziunii sociale a muncii, metalurgia fiind una dintre principalele ramuri de activitate meșteșugărească.

Metalurgia fierului este cel mai vechi meșteșug din Transilvania, deși nu s-a putut stabili precis de cînd datează. Se știe doar că dacii lucrau fierul și că sub dominație romană acest meșteșug n-a făcut decît să se dezvolte. Cea mai grăitoare dovadă a faptului că romanii au prelucrat fierul în Dacia fiind furnalul primitiv săpat în stîncă în Valea Caselor, la Ghelar (Hunedoara).

Minele de aur din Transilvania au fost intens exploatate pe vremea romanilor, aceasta constituind de altfel una dintre principalele cauze ale ocupării Daciei de către romani. De asemenea a fost puternic exploatată regiunea minieră a Munților Apuseni, această regiune caracterizîndu-se prin existența frecventă a aurului liber. Minele din regiunea Baia Mare, care conțineau aur diseminat în cuarț sau amestecat cu pirită, au fost mai puțin exploatate decît cele din Munții Apuseni, fapt pentru care ele nu sînt pomenite în documentele epocii. Totuși, există convingerea certă că ele au fost exploatate în acea vreme, deoarece numai existența acestui minerit a făcut să se dezvolte în această regiune un nucleu de coloniști, nucleu care s-a întins în jurul munților la prima liniștire a procesului de migrațiune a popoarelor.

În regiunea Munților Apuseni, aurul a fost exploatat și după părăsirea Daciei. Elementul românesc din regiune a continuat exploatarea minelor lăsate de strămoși. Un indiciu sigur îl găsim în denumirea orășelului Zlatna, care în limba slavă înseamnă auriu. Or, pentru ca slavii care au conviețuit cu romanii din secolul al VII-lea și pînă la venirea Ungurilor să dea acestui orășel denumirea de « auriu » trebuia ca el să fi fost un centru important al producției de aur.

Mărturii documentare atestă existența metalurgiei extractive în toare regiunile țării noastre.

Pînă pe la mijlocul secolului al XIII-lea minereul de fier se trata în furnale primitive, în care aurul se sufla cu ajutorul unor foale acționate cu mîna.

În săpăturile arheologice efectuate la Cetatea de scaun din Suceava s-au descoperit bucăți de zgură de fier rezultate din operația de extragere a fierului din minereu cu ajutorul cuptoarelor de redus de dimensiuni mici.

Prin secolul al XV-lea furnalele primitive au fost înlocuite cu furnale mai înalte, în care aerul se sufla printr-un mecanism mișcat de o roată hidraulică; din minereu se extrăgea de-a dreptul fier moale, fără ca materialul să treacă prin stadiul de fontă. Se pare că acest sistem a apărut în Transilvania înainte de a fi fost introdus în Occident. Cei ce lucrau în mine, băieșii, încep să fie menționați în documente în a doua treime a secolului al XVII-lea.

Pînă în secolul al XVIII-lea metalurgia fierului s-a dezvoltat necontenit, atît datorită necesității permanente de arme, cît și extinderii pe care o luau celelalte meșteșuguri consumatoare de fier.

Cu timpul, dezvoltarea forțelor de producție a determinat apariția în cadrul fierăritului a numeroase specializări cu sfere de activitate tot mai restrînse, lucru care a determinat apariția denumirii de « fierar » la orașe. Astfel, o mențiune din 8 martie 1625 amintește de Sima « fierar » din Suceava, iar alta vorbește de un oarecare Dima « fierar » din Galați.

Realizarea temperaturii necesare topirii metalelor și turnării lor în forme a făcut ca în cadrul fierăritului să apară noi categorii de meșteșugari, ca: « căldărari », « lăcătuși », cei ce turnau clopote, săbieri etc.

Prin anul 1754 numai în regiunea Hunedoara statul poseda opt forje, în care se extrăgea fierul.

În secolul al XVIII-lea, în urma războaielor cu Turcii, prețul fierului urcîndu-se mult, metalurgia fierului a luat un nou avînt. Apar furnalele înalte, în care se produce fonta. Primul furnal înalt construit în țara noastră a fost cel din Bocșa (1717), bazat pe întrebuințarea cărbunilor de lemn. Acestui furnal i-a urmat altul, la Toplița (Hunedoara) (1750), și apoi al treilea, la Reșița, 1771.

După 1830, în diferitele ramuri ale metalurgiei s-au introdus o serie de perfecționări tehnice din Occident, pe baza cărora se poate spune că s-a dezvoltat o adevărată industrie metalurgică. În special metalurgia fierului a luat un mare avînt, prin punerea în funcție în 1857, a furnalului înalt din Rohia (Someș), a uzinelor din Călan și Hunedoara (1882).

Un alt meșteșug legat de chimie a fost acela al preparării « pulberii negre » si a explozivilor.

« Pulberea neagră » a fost introdusă în Țările Române pe la începutul secolului al XV-lea. Într-o scrisoare către brașoveni,

pomnul Munteniei Alexandru Aldea (1432), care era atacat de turci, cere «arcuri, săgeți, pușci (tunuri)». Urmașul său, Vlad Dracul (1436) cere tot de la brașoveni puști și silitră (salpetru).
Într-o relatare turcă despre bătălia de la Valea-Albă dintre sultanul Mahomed și Ștefan cel Mare (1476) se vorbește de tunurile moldovenilor.
Cererea de «silitră» arată că în Țările Românești existau mici instalații pentru fabricarea pulberii (prăfării) prin amestecul salpetrului cu sulf și cărbune.
Sub Vodă Nicolae Caragea (1782), într-un ordin către Spătar și Agă se spune: «Asemenea și iarba de pușcă să nu vînză fieștecare și la oricine fără chezășie, că se vor pedepsi cu tîrgul și cu ocna» de unde aflăm că, de la un timp, comerțul cu pulbere a fost restrîns.
Sub domnia lui Moruzi (1796) se dă un ordin către Spătar și Agă să cerceteze toate prăvăliile și să le închidă pe acelea unde se vor găsi iarbă de pușcă, gloanțe etc.
În primii ani ai secolului al XIX-lea comerțul cu pulbere a ajuns la un început de monopol.
În anul 1804, Constantin Ipsilanti a hotărît ca pulberea să fie vîndută în fiecare oraș la o singură prăvălie. În sfîrșit, în 1851, sub Vodă Barbu Știrbei s-a instalat monopolul atît al fabricării, cît și al vînzării pulberii. În acel an s-a construit o fabrică de pulbere la Tîrgșor (Prahova), încetul cu încetul dezvoltîndu-se în țara noastră industria explozivilor, prin construirea unor fabrici mai bine utilate și organizate, controlate de stat.
Meșteșugul olăritului este una dintre cele mai vechi îndeletniciri ale țăranului român.
În documente se găsesc mențiuni despre olarii din diverse sate și orașe din Țările Românești, ceea ce constituie o dovadă a existenței unor ateliere de ceramică bine dezvoltate. Tehnica confecționării vaselor de lut este cunoscută din descoperirile arheologice de la Suceava, Argeș și din alte regiuni.
În acest proces existau două operații: confecționarea vaselor din pastă umedă și arderea lor în cuptoare.
Primele urme ale aplicațiilor industriale ale acestui meșteșug datează dinainte de 1600. George Craus, în lucrarea sa «Fontes rerum Austriacarum», apărută în 1619, spunea: «Țiglele colorate cu care s-a ornamentat biserica protestantă din Sibiu sînt făcute în Valachia, pe Argeș». «Frumoasa biserică Sf. Ionică din Piatra-Neamț — constată dr. Istrati — făcută de Ștefan cel Mare și împodobită cu cărămizi smălțuite — s-a lucrat și ea tot cu cărămizi colorate și executate în Valachia, pe Argeș.
Nu trebuie să uităm că deși prepararea smalțurilor este una dintre cele mai minuțioase aplicații ale chimiei, ea a existat totuși la noi și a fost renumită peste hotare.
Pe lîngă arta ceramică, chimia a mai fost aplicată la acea epocă la fabricarea hîrtiei, a stofelor, a sticlei și chiar a spirtului din cereale.
Așa cum ne spune N. Iorga în «Istoria industriilor la Români» (p. 20) «Moldova își avea olarii vestiți din Baia. Cele mai frumoase străchini moldovenești le-am găsit în turnul bisericii din Doljeștii Ținutului vecin al Romanului. Dacă pămîntul de la Baia era privit ca fiind cel mai bun din țară, nicăieri ca în aceste vase romașcane nu e, pe lîngă frumusețea simplă și așa de armonioasă a liniilor elegante aruncate, atîta pricepere de tehnică în lucrul smalțului cu variații verzi și rose de cea mai mare delicatețe».
Pergamentul frumos și neted pe care se scriau toate actele domnești se aducea din Veneția. Un pergament de «piele», cum se spunea la noi, gros, scorțos, obțineau în țara noastră și meșterii ardeleni. Hîrtia se întrebuința încă din secolul al XV-lea, folosind însă ca material inferior, ieftin, pentru răvașe care nu erau menite a fi păstrate. Această hîrtie se aducea din Germania sau din Veneția. Cea dintîi moară de hîrtie din țara noastră a existat în Transilvania (1539).
La 4 aprilie 1646, Matei Basarab, printr-un hrisov domnesc poruncește «Cămărașului» de la Ocnele Mari: «a lăsa nesupărați de cîrpe pentru hîrtie pe oamenii din Călimănești pentru că ei au lucrat la moara de hîrtie, pînă au isprăvit-o». Deci, la data aceea, exista și o fabrică de hîrtie din cîrpe (în Țara Românească), o moară cum se zicea pe atunci, deoarece cîrpele erau măcinate între roți de piatră, purtate de apă. În 1796, Alexandru Moruzi dă voie mitropoliei să facă o fabrică de hîrtie pe Ciorogîrla. În legătură cu aceasta menționăm că tiparul s-a introdus în Moldova sub Ștefan cel Mare, iar în Muntenia sub Neagoe Basarab (1512). De altfel, se știe că la noi se consuma mai multă hîrtie decît în tot Orientul.
În privința fabricării sticlei, în documentele vechi se vorbește de «glăzării» (fabrici de sticlă) în care se fabricau în special geamuri, pe care «tolbașii» le vindeau în toată țara, pentru a se înlocui «țipla» de bou de la ferestrele locuințelor.
Despre prima fabrică de sticlă aflăm într-o scrisoare a vornicului cel mare al lui Matei Basarab, care scrie într-un rînd brașovenilor «să trimeată pămîntul ce trebuie pentru sticlăria de la Tîrgoviște a stăpînului său». Această fabrică de sticlă dăinuie și pe vremea lui Vodă Brîncoveanu.
Principala materie primă folosită în sticlărie era cenușa de potasiu, obținută prin arderea lemnului, în legătură cu care s-a dezvoltat meșteșugul potăsăriei. Calcinarea cenușii de potasă ducea la obținerea potasei, care era folosită în prepararea săpunului. Știri despre aceste preocupări se găsesc în jurnalul de călătorie al negustorului englez Robert Bargrave care amintește în însemnările sale de o întreprindere de produs potasă, ce funcționa în ținutul Cîrligăturii, în localitatea Drăgșani, lîngă Botoșani, și descrie în amănunt procedeul obținerii potasei.
În legătură cu necesitatea de îmbrăcăminte a populației, s-a dezvoltat meșteșugul țesăturilor, mai ales al postăvăritului, inclusiv prelucrarea postavului și a celorlalte țesături produse local, sau importate. La sate, meșteșugul țesătoriei constituia un meșteșug casnic.
Domnul Grigore Alexandru Ghica care a domnit în Țara Românească și în Moldova, a întemeiat în Moldova o fabrică de postav, în care a pus să lucreze meșteri protestanți nemți și unguri fugiți din Polonia din cauza persecuțiilor religioase. Aceștia s-au statornicit în colonia bucovineană de la Filipeni, unde au început să lucreze postav. Meritul lui Grigore Ghica este că a prefăcut micul atelier de la Filipeni într-o «chirhanea» a curții. În 1766, Grigore Ghica a cumpărat o moșie în satul Chipereștii (lîngă Iași) și a înființat o manufactură de postav, unde a adus și o bună parte din meșterii de la Filipeni. Fabrica era pusă în funcțiune de apa provenită de la morile așezate la vărsarea Bahluiului, în Jijia.
În anii 1766—1768, un boier muntean, clucerul Radu Slătineanu, «îndemnat de priveliștea manufacturii întemeiată în Moldova», înființează o a doua fabrică de postav în Muntenia, la Pociovalișteni (Ilfov) «la începutul pădurii Vălenilor». În timpul domniei lui Alexandru Moruzi, această fabrică «a izvodit ca din nou» [2], fiind trecută sub conducerea ocîrmuirii. Fabrica nu mai era însă la Pociovalișteni, ci la Afumați. Un diplomat rus care a trecut atunci prin Țara Românească pomenește de postavul albastru și cenușiu de la Afumați, care se vindea cu 22 de parale cotul.
Pipirigul, Filipeștii, erau renumite pentru fabricarea culorilor și vopselelor destinate țesăturilor, pieilor etc. În «Convorbiri economicie», I. Ghica arată că «testemelele fabricate în București nu se lăsau mai jos decît cele din Țarigrad. Cu două, trei tipare de lemn de tei, cu cîteva buruiene colorate: băcan, șofran, pațachină, scumpie, se dau în comerț obiecte de o valoare însutită».
Arta fabricării culorilor vegetale este practicată și astăzi în popor, pentru colorarea firelor de lînă și a firelor vegetale. Boiangii sînt adesea menționați în diverse documente, astfel, de pildă, într-un act din aprilie 1603 apare ca martor într-o tranzacție «Ilea boiangiu din cetatea Suceava». Sînt menționate și femei care exercitau acest meșteșug «ca Maria boiangioaica din 1775». «Cutare boiangiu își trimite la 1773 fiul la dascălul Șerban din București ca să învețe carte». «Grigore boiangiul din 1822, care merge la Constantinopol, are de soție pe doica de la Doamna lui Grigore Vodă Ghica».
Arta de a transforma pielea crudă în piele tăbăcită a fost cunoscută de locuitorii satelor noastre din cele mai vechi timpuri, ea fiind practicată pentru obținerea de piele necesară pentru confecționarea de opinci încă de pe vremea Dacilor. Această piele provenea din vite mari, și era prelucrată destul de primitiv, tăbăcirea făcîndu-se exclusiv cu materiale tanante vegetale (coajă de stejar, molid, arin).
De asemenea, printre altele, țăranul român folosea pentru confecționarea de bondițe, cojoace, sarici, folosite ca îmbrăcăminte, piele de miei, oi, capre, argăsite în mare măsură cu tărîțe fermentate.
Clasele stăpînitoare purtau îmbrăcăminte de piele de calitate mai bună; aceste produse erau executate în atelierele specializate de tăbăcărie, care începuseră să se dezvolte o dată cu apariția tîrgurilor și orașelor. După cum arată Ionescu Gion în «Istoria Bucureștiului»; «tăbăcăriile așezate sub Radu Vodă, după 1666, lucrau pielea cu atît meșteșug, încît pieile argăsite la București erau cerute foarte mult în Țara nemțească și în Țara turcească iar cu «cojocăria subțire» Bucureștiul ocupa, în secolul al XIX-lea, primul loc în Europa».

În țara noastră meșteșugurile alimentare au cunoscut o dezvoltare deosebită din timpuri străvechi.

Cornelio Magni, călătorind în Moldova pe timpul domniei lui Vasile Lupu a găsit în Iași « piețile publice destul de bine îndestulate cu lucruri trebuincioase, tot felul de cărnuri, cereale, smîntînă sau grăsimi».

Morăritul și măcelăritul ocupau un loc de frunte în cadrul meșteșugului alimentar orășenesc.

Meșteșugurile berăritului și brăhăritului s-au dezvoltat tot în cadrul industriei alimentare. Vasile Lupu prețuia mult berea. Paul de Alep, descriind un banchet la curtea domnească din Iași, ne spune că « la fiecare trei sau patru pahare cu vin . . . mai bea și cîte unul cu bere, fiind rece și răcoritoare» [3].

Într-o carte apărută la Lyon în 1767, un învățat francez din acele vremuri descrie modul nostru de a prepara rachiul din cereale, prezentînd și planșe luate la fața locului.

Dimitrie Cantemir pomenește în Istoria Ieroglifică (p. 14) de « lembic», adică de alambicul pentru prepararea rachiului. Dintre meșteșugurile chimice, despre acela legat de prepararea săpunului există mențiuni din a doua decadă a secolului al XVII-lea. Fără îndoială, săpunul a fost preparat în fiecare gospodărie, fără a necesita oameni cu pregătire specială. Se pare, însă că atunci cînd acest meșteșug începe să fie menționat în documente, el se constituie ca meșteșug propriu-zis în vederea producției pentru piață. Așa se explică de ce în sursele de informare dinaintea secolului al XVII-lea săpunarii nu sînt menționați.

Prima mențiune despre meșterii săpunari de la orașe datează din 1618, cînd este menționat la Vaslui, un « Iosif săpunar», iar catastiful brîncovenesc pomenește în Muntenia pe « Dobre Tătarul i brat ego Stoica Săpunarul».

Paralel cu dezvoltarea meșteșugului săpunarilor, nevoile de iluminat au determinat apariția făcleritului sau cerăritului. Materia primă necesară acestei îndeletniciri o constituiau ceara și seul aflate din abundență, apicultura și creșterea vitelor fiind ocupații importante ale locuitorilor de la sate și de la orașe.

În Moldova [4] găsim făclieri în jurul anului 1680, pe Ursul, Alexandru, Ursan, la Iași pe Palade, la Focșani pe Andrei din Bălteni. La București, lumînăria lui Brîncoveanu era întreținută cu lumînărari care o luau în arendă.

Prima fabrică de lumînări din ceară albă s-a înființat în timpul domniei lui Mihai Vodă Șuțu, care în 1783 dă « dreptul de a ținea fabrica de lumînări albe lui Dănuț lumînărarul» (în Muntenia).

În 1814, francezul de Lincourt, profesor de franceză, venit în Moldova, ia cu chirie într-o mahala din Iași casele lui Ioniță Codreanu și amenajează în ele « o moară de oloiu». Se pare că este vorba de ulei de in.

Mai tîrziu, sub Știrbei Vodă, italianul Barabino face o fabrică de macaroane la București.

O serie de meșteșuguri au fost legate de exploatarea unor bogății minerale, care constituiau un monopol domnesc și de pe urma cărora domnii scoteau venituri însemnate. Dintre aceste meșteșuguri menționăm pe cele legate de exploatarea sării și a păcurii.

Documentele atestă exploatarea sării în Țările Românești începînd încă din secolul al XVII-lea.

Robert Bargrave amintește în jurnalul său de călătorie despre minele de sare « împietrită» din împrejurimile satului Ibănești (reg. Suceava). El spune că « de pe aceste dealuri ca și din acele din părțile apropiate de Polonia, se extrage sare pentru trebuințele acestor țări și se exportă în Turcia mari cantități. Este tăiată în bucăți pătrate de două sau trei picioare. În bucăți pare neagră, oarecum igrasioasă, dar cînd este pisată este cu mult cea mai bună pe care am văzut-o sau am gustat-o vreodată». Păcura se întrebuința la unsul osiilor carelor de transport, la iluminat și ca medicament. Exploatarea se făcea prin așa-zisele « fîntîni de păcură» menționate în documente.

Trebuie de asemenea, să se menționeze că, paralel cu dezvoltarea practicii chimice, au apărut și cîteva manuale de chimie cuprinzînd rețete practice pentru obținerea unor produse de uz zilnic.

Astfel, foarte popular a fost manualul de chimie tipărit de A. Factors, profesor de chimie în București, apărut în 1837, prima carte cuprinzînd 34 de rețete pentru prepararea lumînărilor din spermanțetă și ceară. Tot în cartea lui Factors se mai dau rețete pentru fabricarea cernelii de însemnat rufele, de făcut « scrob» pentru lipirea porțelanurilor, a sticlăriei, rețete pentru prepararea săpunului spornic, a « sulimanului» pentru față și mîini etc.

După rețete, gospodinele preparau în casă apă de castraveți, apă de trandafiri, săpun, prafuri de dinți, oțet de vin, rachiu de prune, lichioruri de fructe, scrobeală, cerneală etc.

O serie de rețete se mai găsesc în « calendarele» lui Asachi din 1835. În « foile de duminică» apărute în limba română la Brașov, în 1837, se vorbește despre fabricarea indigoului.

După cum s-a arătat, dezvoltarea practicii chimice a început în cadrul industriei casnice practicate la țară. O dată cu apariția tîrgurilor și a orașelor a început procesul de organizare a meșteșugurilor în asociații meșteșugărești numite « frății», care s-au dezvoltat cu încetul. În secolul al XVII-lea frățiile se transformă în bresle, în cadrul cărora s-a realizat o producție lărgită de bunuri.

În cadrul manufacturilor, practica chimică a căpătat o și mai mare dezvoltare. Astfel s-au pus bazele industriei chimice românești și s-au creat condițiile materiale care au permis dezvoltarea chimiei teoretice și practice în țara noastră.

Bibliografie

1. Iorga, N. Istoria industriilor la români, București, 1927.
2. Iorga, N. Negoțul și meșteșugurile în trecutul românesc, București, Institutul grafic « Minerva», 1906.
3. Paul de Alep. Călătoriile patriarhului. Macarie de Antiohia în Țările Române, p. 21.
4. Olteanu, Șt. Meșteșugurile din Moldova în secolul al XVII-lea. În: Studii și materiale de istorie medie, IV, Academia Republicii Socialiste România, 1959.

MAGDA PETROVANU

★

Congres internațional de sulf

Între 22 și 26 mai 1967 a avut loc la Toulouse (Franța) un congres internațional subvenționat de « The Sulphour Institute», al cărui program a cuprins comunicări referitoare la: arderea sulfului, proprietățile fizico-chimice ale combinațiilor oxigenate ale sulfului; reacția în bioxid de sulf lichid ca dizolvant; diferitele grade de oxidare a sulfului ; conversia bioxidului de sulf în trioxid de sulf, precum și o conferință plenară despre mecanismul și condițiile optime de oxidare a bioxidului de sulf.

Al 5-lea Congres internațional de detergenți

Între 9 și 13 septembrie 1968 se va ține la Barcelona (Spania) al 5-lea Congres internațional de detergenți, organizat de Comitetul național european al Comitetului internațional al derivaților tensioactivi (C.I.D.)

Tema congresului o constituie progresele recente în cercetarea și aplicarea agenților tensioactivi. Ea va fi dezbătută în trei secții, și anume: 1) chimia agenților tensioactivi; 2) fizica interfețelor; 3) aplicațiile agenților tensioactivi.

Sesiune de comunicări științifice la Combinatul petrochimic—Ploiești

În zilele de 19 și 20 mai 1967 la Combinatul petrochimic — Ploiești a avut loc o sesiune de comunicări științifice la care au participat specialiști din Ministerul Industriei Chimice, din unitățile industriei petrochimice, de materiale plastice și cauciuc sintetic, din institutele de proiectări și cercetări ale industriei chimice, invitați din cadrul Academiei Republicii Socialiste România, Consiliului Superior al Cercetării Științifice și al unor institute de învățămînt superior.

Cele patru secții în cadrul cărora au avut loc ședințele de prezentare a lucrărilor au fost:

Secția de organizare științifică a producției și aplicarea metodelor matematice în producție;

Secția polimeri;

Secția cataliză organică;

Secția « sinteze organice».

O atenție deosebită s-a acordat problemelor de perfecționare a organizării științifice a producției și a muncii, lucrările respective fiind organizate în colaborare cu Catedra de economie a Institutului de științe economice din București. Au fost tratate subiecte ca: « Probleme noi în organizarea științifică a producției»; « Unele considerații cu privire la conducerea întreprinderilor industriale»; « Unele aspecte privind organizarea științifică a locurilor de muncă din întreprinderile din industria chimică»; « Cercetările operaționale și aplicarea lor în economie». Un interes deosebit au prezentat lucrările în care s-au dezbătut probleme specifice Combinatului petrochimic — Ploiești, și anume: structura și djnamica schemelor de personal și modelul matematic de producție. S-au prezentat, de asemenea, referatele: « Criterii de optimizare a proceselor

tehnologice cu aplicare în industria chimică»; «Rentabilitatea producției — factor hotărîtor pentru îndeplinirea planului în întreprinderile din industria chimică» și «Determinarea parametrilor optimi ai reacției de polimerizare prin metode statistice matematice».

Lucrările din cadrul «Secției polimeri» au fost prezentate de specialiști de la Combinatul petrochimic — Ploiești, Uzina de prelucrare mase plastice — București, Institutul politehnic «Gheorghe Gheorghiu-Dej» — București și Institutul de cercetări și proiectări pentru industria electrotehnică — București.

Au fost dezbătute teme legate de: «Cercetări tehnologice privind îmbunătățirea calității polietilenei fabricate la Combinatul petrochimic — Ploiești»; «Caracterizarea polietilenei de înaltă presiune prin metoda DTA—TGA»; «Relații între proprietățile de curgere și distribuția masei moleculare la polietilena de înaltă presiune»; «Influența factorilor de mediu ambiant asupra proprietăților polietilenei». Aceste lucrări reflectă preocuparea susținută a colectivului de muncă din Combinatul petrochimic — Ploiești pentru studiul proprietăților, al îmbunătățirii calității și al lărgirii sortimentelor polietilenei.

Numeroase lucrări au fost prezentate și în cadrul Secției «Cataliză organică». Au fost evidențiate probleme importante privind: activitatea unor catalizatori de cobalt și a unor catalizatori inițiatori pentru reacția de oxidare în faza lichidă a paraxilenului, cinetica oxidării etilenei pe catalizatori de argint, influența activării catalizatorului și a unor parametri tehnologici asupra randamentului în anhidrida maleică în reacția de oxidare catalitică eterogenă în fază de vapori a benzenului. Discuțiile au subliniat îndeosebi importanța lucrării «Prepararea unui suport pentru catalizatorii de oxidare a etilenei», care a prezentat un mod original de rezolvare a granulării și sintezei catalizatorului pentru oxidarea etilenei. De asemenea au fost tratate temele privind: oxidarea catalitică eterogenă în fază de vapori a componenților fracțiunii C_4, catalizatori pe bază de fier pentru dehidrogenarea etilbenzenului și a *i*-propilbenzenului; studiul unei noi clase de catalizatori pentru hidrogenarea la temperaturi joase a oxidului de carbon.

Printre lucrările prezentate la Secția «Sinteze organice» se remarcă «Alchilarea benzenului cu n-dodecanoli secundari», care este importantă pentru obținerea detergenților biodegradabili. În acest scop este prevăzută realizarea în țară a unei instalații industriale. Pe lîngă această lucrare, un colectiv format din specialiști de la Institutul politehnic «Gheorghe Gheorghiu-Dej» — București și Combinatul petrochimic — Ploiești a prezentat lucrări privind: sinteza *n*-dodecanolilor secundari prin oxidare în absența catalizatorilor și sinteza *n*-dodecanolilor secundari în prezența acidului boric.

Participanții la sesiune au apreciat și alte lucrări: «Aspecte cinetice ale reacției de autooxidare a etilbenzenului». «Cercetări tehnologice privind sinteza colinei»; «Obținerea butadienei prin dehidrogenarea oxidativă a butilenelor»; «Site moleculare pentru procesele de uscare adîncă a materiilor prime și a produselor intermediare din industria petrochimică».

Cea de-a V-a Sesiune de comunicări științifice a I.C.C.F.

În zilele de 1—3 iunie 1967, în amfiteatrele Facultății de medicină umană din București a avut loc cea de-a V-a Sesiune de comunicări științifice a Institutului de cercetări chimico-farmaceutice.

Organizate la intervale regulate de 2 ani, aceste sesiuni au devenit tradiționale, constituind un prilej de afirmare a activității institutului pe tărîm științific.

La ședințele de comunicări au participat reprezentanți din Ministerul Industriei Chimice, Ministerul Sănătății și Prevederilor Sociale, Consiliul Național al Cercetării Științifice, Institutul pentru controlul de stat al medicamentului și cercetări farmaceutice, Facultățile de medicină din Iași, Cluj, Tg. Mureș și București, Facultățile de farmacie din Iași, Cluj, Tg. Mureș și București, Institutele politehnice din Iași, Timișoara, București și Universitățile din Iași, Cluj, București, precum și numeroși cercetători științifici, academicieni, profesori, chimiști, farmaciști, clinicieni și alte cadre tehnice de specialitate.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de ing. St. Kiss, adjunct al ministrului industriei chimice, după care au urmat cuvîntările prof. dr. docent M. Voiculescu, adjunct al ministrului sănătății și prevederilor sociale, ing. N. Sîrbu, vicepreședinte al Consiliului Național al Cercetării Științifice, și ing. C. Sîrbu, director la I. C. C. F.

Referenții au arătat realizările institutului, menționînd în același timp și unele aspecte negative. Totodată, ei au trasat liniile de orientare în viitor în cercetarea științifică a institutului.

Lucrările sesiunii s-au desfășurat simultan în trei secțiuni.

Temele expuse au fost variate, prezentîndu-se lucrări de chimie și tehnologie a medicamentelor, de *galenică*, de *analiză a medicamentelor*, precum și de *farmacodinamie și experimentarea clinică*.

Paralel cu aceste lucrări a fost organizat și un simpozion cu următoarele teme: «Terapeutica veterinară» și «Biostimulatori».

Dintre valoroasele lucrări de chimie și tehnologie a medicamentelor s-au remarcat următoarele:

— Oxidarea acetaldehidei cu acid azotic în mediu apos, prezentată de D. Bellu, Aurelia Florea, M. Vitan, St. Orosz și Mariana Ionescu.

— Aspecte ale reacției de oxidare cu hipoclorit de sodiu a di-*o*-2,3,4,6-izopropiliden α-*L*-sorbofuranozei la acid di-*o*, 2,3-4,6-izopropiliden-2-ceto-*L*-gulonic, a colectivului format din Steliana Iacobescu-Cilianu, C. Banciu, Magda Blasnic și I. Rogozea.

— Acidul 6-aminopenicilanic din penicilina G, prezentată de colectivul Mona Vociu, Silvia Jurubiță și Ana Minculescu.

Lucrările de galenică au suscitat, de asemenea, interes prin valoarea conținutului lor.

Dintre acestea, unele s-au remarcat prin originalitate și importanța lor, cum au fost:

— Procedeele de comprimare directă, a colectivului format din prof. dr. docent P. Ionescu-Stoian, Viorica Florea, Cornelia Bogdan, M. Pascu, Aurora Mosang, Elvira Mihăilescu, V. Pilea, Natalia Zaharia, O. Leoveanu.

— Influența unor factori fizicieni în tehnologia comprimării, prezentată de O. Leoveanu, Natalia Zaharia, V. Pilea, E. Bazavan, M. Pascu și Mariana Dumitriu.

Lucrările de analiză a medicamentelor s-au remarcat prin calitatea lor, cum au fost:

— Controlul purității clorhidratului de anhidrobis (β-hidroxietil) guanil-guanidinei (Flumidin, Virustat) și determinarea lui cantitativă, prezentată de Sofia Arizan, Nina Uricaru, Roxandra Simionovici.

— Dozarea 2-nitro-*m*-xilenului, obținut la nitrarea *m*-xilenului, prin cromatografie în fază gazoasă, prezentată de Lidia Dimofte și M. Sterescu.

Lucrările de farmacodinamie și experimentare clinică s-au bucurat, de asemenea, de aprecierea favorabilă a asistenței, remarcîndu-se prin importanța subiectelor tratate.

Din multitudinea lucrărilor prezentate merită să fie citate comunicările:

— Cercetări privind reducerea toxicității acute a Clafenului (Ciclofosfamidei), prin administrarea unei suspensii de celule splenice omologe, prezentată de C. Drăghici, Eugenia Banu, M. Simionovici.

— Tratamentul cu aminoacizi și dinamica excreției urinare a mercurului în intoxicația experimentală la șobolani, prezentată de B. Nestorescu, Sanda Sauvard, D. Winter, Cornelia Stănescu, Beatrice Pal și Coca Niculescu.

În cadrul simpozionului cu temele «Terapeutica veterinară» și «Biostimulatorii», au fost expuse, de asemenea, o serie de referate interesante, dintre care trebuie subliniată pentru importanța ei practică lucrarea: «Realizări din domeniul biostimulatorilor zootehnici», prezentată de I. Nițelea, Lia Trică, V. Pilea, Natalia Zaharia, O. Leoveanu, Mioara Ionescu, Mihaela Cociași, Lia Wohl și Mariana Popa, în care se tratează despre ameliorarea tehnologiilor actuale de preparare a biostimulatorilor, lărgirea gamei de suporturi pentru condiționarea biostimulatorilor și verificarea eficienței unui nou antioxidant (Santoquinul), sintetizabil în țară. De asemenea au fost prezentate o serie de referate valoroase ale unor colaboratori-externi ai institutului, referate care s-au bucurat de aprecieri favorabile.

În ultima zi a sesiunii au luat cuvîntul: prof. dr. M. Niculescu, prof. dr. Popper și conf. dr. I. Selmiciu care au subliniat în expunerile lor valoarea comunicărilor, precum și înaltul nivel științific la care au fost prezentate lucrările și conduse dezbaterile.

Cuvîntul de închidere a sesiunii a fost rostit de ing. C. Sîrbu, directorul I. C. C. F., care a trasat obiectivele de viitor ale activității institutului, legate indisolubil de producția de medicamente.

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Precizarea echilibrelor izobare ternare lichid-vapori. Metoda lui McDermott şi Ellis propusă pentru precizarea echilibrelor izoterme vapori-lichid a fost extinsă la sisteme izobare, ţinîndu-se seama de variaţia temperaturii asupra presiunii de vapori a componentelor pure şi evaluîndu-se constantele ternare, echivalente constantelor binare, din datele referitoare la compoziţiile ternare determinate la punctul de fierbere.

Rezultatele calculate sînt în bună concordanţă cu cele determinate pe cale experimentală pentru diferite sisteme izobare ternare.

Metoda de calcul propusă este mai rapidă decît metoda obişnuită pentru calcularea valorilor numerice din constante binare determinate experimental.

Ellis, S. R. M., McDermott, C. şi Chiang, C. S., Brit. Chem. Eng., **12**, nr. 5, mai 1967, p. 727–729.

Efectul sarcinii în sedimentare. I. Polielectroliţi. Se examinează efectul sarcinii electrice asupra procesului de sedimentare cu cîmpuri gravitaţionale şi centrifugale. Problema prezintă o deosebită importanţă deoarece separarea proteinelor cu sarcina electrică sau a altor polielectroliţi prin centrifugare corespunde tocmai acestui caz.

Nagasawa, M. şi Eguchi, Y., J. Phys. Chem., **71**, nr. 4, mart. 1967, p. 880–888.

Studiul stabilităţii complecşilor argintului cu unii aminoacizi şi determinarea constantei de ionizare a acizilor. S-a elaborat o metodă de determinare a constantei de ionizare a acizilor slabi bazată pe variaţia gradului de complexare a ionului metalic în funcţie de *p*H-ul soluţiei. Măsurînd potenţialele electrodului de mercur în soluţiile complecşilor mercurului cu aminoacizii la diferite valori ale *p*H, s-au putut determina constantele de ionizare ale unor aminoacizi (α-alanina, glicina, serina, asparagina). S-au determinat constantele de stabilitate ale complecşilor argintului cu glicina, α-alanina, β-alanina, norleucina, serina, β-fenilalanina, metionina şi asparagina la temperatura de 25°C şi la o tărie ionică de 0,6.

Azizov, I. M., Miftahova, A. H. şi Toropova, V. F. J. Neorg. Him., **12**, nr. 3, mart. 1967, p. 661–665.

Studiul, prin rezonanţa electronică de spin, al reacţiilor atomilor de H şi O cu hidrocarburi simple. Reacţiile între atomii de O (în N_2) şi, respectiv, atomii de H (în Ar) cu hidrocarburi simple, ca: metan, acetilenă, etilenă şi metilacetilenă, au fost studiate cu ajutorul metodei RES. Studiul cinetic a fost efectuat în sistem dinamic la presiuni de circa 2 mm Hg. Au fost determinate constantele de viteză ale diverselor procese elementare.

Brown, J. M. şi Thrussh, B. A. Trans. Faraday Soc., **63**, nr. 3, mart. 1967, p. 630–642.

CINETICĂ

Cinetica şi mecanismul substituţiei aromatice cu halogen. XXVI. Confirmarea existenţei unui efect de dizolvant izotopic cu deuteriu la bromurarea fenolului în acid acetic. Raportul constantelor de viteză pentru bromurarea fenolului în acid acetic conţinînd perclorat de litiu (0,05–0,15 m) şi bromură de litiu (0,05–0,20 m) faţă de bromurarea *o*-deuteriofenolului în acid deuterioacetic conţinînd aceleaşi săruri este 1,8–1,9, indicînd un efect de substanţe izotopic de dizolvant.

De la Mare, P. B. D. şi El Dusouqui O. M. H., J. Chem. Soc., B, nr. 3, mart. 1967, p. 251–252.

Cinetica şi mecanismul reacţiei dintre biacetil şi hidroxilamină în soluţie acidă. Se studiază spectrofotometric reacţia dintre biacetil şi hidroxilamină în mediu acid la 25°C. Se constată prezenţa doar a biacetilmonoximei şi a biacetilmonoximei protonate ca forme hidratate. Nu se pot pune în evidenţă intermediari carbinolaminici. Constantele de echilibru şi vitezele de reacţie determinate indică un mecanism în care hidroxilamina neprotonată reacţionează cu grupa carbonil cu legătură de hidrogen, pentru a da acidul conjugat al oximei.

Ellegsen, P. R. şi Gordon, L., Talanta, **14**, nr. 4, apr. 1967, p. 443–456.

Retroreacţii Diels-Alder. III. Cinetica descompunerii termice a exo-cis-endodiciclopentadienei. Ecuaţiile de ordinul întîi pentru descompunerea în fază gazoasă a celor două forme ale diciclopentadienei sînt:

$$k_{(exo)} = 10^{13,17} \exp(-38\,490/RT)\ s^{-1}$$

$$k_{(endo)} = 10^{13,01} \exp(-33\,970/RT)\ s^{-1}$$

Reacţiile termice sînt unimoleculare şi nu sînt însoţite de izomerizări exo $\rightleftharpoons$ endo.

Herndon, W. C., Grayson, C. R. şi Manion, J. M., J. Org, Chem, **32**, nr. 3, mart. 1967, p. 526–529.

Ionii de carboniu cu viaţă lungă, stabili. După o trecere în revistă a concepţiilor moderne cu privire la ionii de carboniu stabili, se analizează lucrările recente cu privire la formarea şi proprietăţile ionilor de alchilcarboniu în soluţii de pentafluorură de antimoniu, prepararea şi proprietăţile ionilor de ciclopropilcarboniu, ale ionilor de alchilarilcarboniu, ale ionilor de arilcarboniu, ale cicloalchilcationilor, ale ionilor de dicarboniu, ale ionilor de carboniu stabilizaţi aromatic, ale ionilor de carboniu stabilizaţi prin heteroatomi, ale ionilor de alcoxicarboniu, ale ionilor de oxocarboniu, insistîndu-se asupra mecanismelor de formare a acestor ioni.

Olah, A. G., Chem. Eng. News, **45**, nr. 14, mart. 1967, p. 77–88.

CATALIZĂ

Aplicarea metodei cu gradient la optimizarea reactoarelor catalitice adiabatice cu mai multe trepte. Metoda gradientului, bazată pe un model cinetic şi pe ecuaţiile clasice ale bilanţului de materiale şi bilanţului termic, a fost aplicată la reducerea la mininum a volumului catalizatorului în reactoarele catalitice adiabatice cu mai multe etaje. Variabilele de optimizare sînt temperatura de intrare şi randamentul în fiecare treaptă.

Este prezentat un exemplu obţinut cu ajutorul unui calculator electronic numeric, în cazul unui reactor de oxidare a SO_2, în două trepte.

Luquet, F., Gén. Chim., **97**, nr. 6, mart. 1967, p. 932–936.

Structura şi activitatea catalitică a unor oxizi de fier şi oxizi bruni. IV. Studii asupra conversiei gazului de apă pe cîtiva oxizi de fier şi oxizi bruni. O serie de oxizi de fier şi oxizi bruni obţinuţi pe diferite căi, a căror structură era foarte variată, fiind dependentă nu numai de modul de obţinere, ci şi de temperatura de preparare, au fost cercetaţi cu privire la activitatea lor catalitică. În acest scop s-a ales ca exemplu activitatea lor catalitică la conversia gazului de apă. Studiul s-a efectuat comparativ cu catalizatorii folosiţi industrial. S-a constatat că prin descrierea termică a unor săruri de fier se poate prepara un catalizator de oxid brun, care este superior produselor tehnice în privinţa gradului de conversie, mai ales la temperaturi scăzute. Energiile de activare calculate pe bază de măsurători efectuate la diferite temperaturi se găsesc între 26 şi 32 kcal/mol.

Landien, K. şi Witzmann, H., Chem. Tech. (Berlin), **19**, nr. 4, apr. 1967, p. 232–235.

Determinarea suprafeţei metalice libere a catalizatorilor pe suporţi. Pentru a putea calcula activitatea specifică a catalizatorilor care conţin metale fixate pe suporţi nemetalici, ca, de exemplu, carbonul, Al_2O_2, SiO_2 etc., trebuie să se cunoască suprafaţa activă a constituenţilor activi. Sînt descrise diversele metode de absorbţie de gaze pentru

determinarea acestei suprafețe, specificîndu-se că procedeul analog analizei prin impulsuri a cromatografiei de gaz convine cel mai bine cercetărilor rapide de rutină, iar metoda gravimetrică, pentru determinări mai exacte. Sînt indicate, de asemenea, condițiile optime de măsură și datele necesare conversiei în suprafață metalică a cantităților de gaze absorbite ca și influența exercitată asupra acestor date de natura suportului, gradul de distribuție a metalului, eventuala trecere preliminară a unui gaz sau însuși procedeul de măsură.

Schlosser, E., Chem. Ing. Tech., **39**, nr. 7, apr. 1967, p. 409–414.

Instalație pentru determinarea rapidă a activității catalizatorilor pentru reacții cu efect termic. S-a constituit o instalație automată pentru determinarea activității catalizatorilor folosiți în reacțiile care au loc cu degajare (absorbție) de căldură, bazată pe măsurarea diferențelor de temperatură dintre stratul de catalizator și un reactor de referință termostatat. Se exemplifică funcționarea instalației cu o serie de date experimentale și se dau schemele constructive de principiu.

Macák, J. și Malecha, J., Chem. Listy, **61**, nr. 3, mart. 1967, p. 368–377.

Mecanismul disproporționării ciclohexanei catalizată de paladiu pe suport. Alumina F-110 (200 m^2/g) impregnată cu soluție acidă apoasă de clorură de paladiu și redusă la 330°C în curent de hidrogen disproporționează la 40°C în reactor continuu ciclohexana după o cinetică relativ simplă. Diagrama activității catalitice funcție de conținutul în paladiu prezintă trei maxime (la aproximativ 0,6, 1,5, 2,5%), corespunzînd unor ansambluri conținînd 4, 10–11 și circa 20 atomi. Pe baza acestor date se propune un mecanism al reacției.

Carra, S. și Ragaini, V., Tetrahedron Letters, nr. 12, mart, 1967, p. 1 079–1 082.

Reacția alcoolilor în anhidridă acetică catalizate de acizi. Acetilarea ciclohexanolului cu anhidridă acetică — acid sulfuric decurge printr-un atac al unei molecule de ciclohexanol asupra acetilsulfatului de ciclohexil. În mod asemănător decurg reacțiile colestanolului și 5 α-hidroxisteroizilor cu anhidridă acetică — acid sulfuric.

Fischer, A., Hardman, M. J., Hartshorn, M. P. și Kirk, D. N., Tetrahedron, **23**, nr. 4, apr. 1967, p. 1 647–1 652.

Efectul pentoxidului de vanadiu asupra combustiei în fază gazoasă. II. Sistemul metan-oxigen. La oxidarea lentă a metanului, acoperirea reactoarelor cu pentoxid de vanadiu elimină autocataliza și întîrzie oxidarea care devine măsurabilă peste 500°C. Viteza inițială de reacție depinde de presiune și de natura gazului inert adăugat. Ordinul general de reacție este 5,9, și energia totală de activare circa 78 kcal/mol. Se formează CO, CO_2 (la raport circa 1) și H_2O, cu urme de formaldehidă și acid formic. La introducerea de umplutură (tuburi de silice), produsele de reacție sînt aproape exclusiv CO_2 și H_2O.

Matthews, C. J. și Tipper, C. F. H., J. Appl Chem., **17**, nr. 3, mart. 1967, p. 71–74.

Reducerea acizilor bibazici saturați pe catalizatori cupru-crom și zinc-crom. Pentru determinarea preliminară a condițiilor și a etapelor principale ale procesului a fost studiată reducerea acizilor bibazici individuali și a amestecurilor acestora. Încercările au arătat că cea mai mare viteză de transformare a unui amestec de acizi bibazici saturați pe catalizatori Cu-Cr și Zn-Cr se obține la 320°C. De asemenea s-a constatat că transformarea acizilor bibazici individuali și a amestecurilor lor este mai intensă pe catalizator Zn-Cr decît pe cel Cu-Cr. Prin studierea stabilității glicolilor în condițiile procesului de reducere, s-a constatat că este posibilă transformarea acestora în compuși nesaturați și în esteri simpli în urma deshidratării.

Gromova, V. V., Proskureakov, V. A. și Iakovlev, V. I., J. Prikl. Him., **40**, nr. 3, mart. 1967, p. 542–544.

PROCESE ȘI APARATE

Influența difuziunii prin pori asupra deshidratării izopropanolului pe pilulele de γ-alumină. Gradul de acțiune al unui catalizator poros depinde de raportul dintre viteza de difuziune și viteza de reacție. De aceea se tinde ca la toate reacțiile în tehnică, pe lîngă realizarea unei viteze de reacție mari, să se valorifice cît mai complet suprafața catalizatorilor.

După ce se discută relațiile între cinetica de reacție, difuziune și structura porilor, sînt arătate rezultatele obținute la deshidratarea izopropanolului pe proba de γ-alumină în formă de pulbere și de pilule de diferite dimensiuni. S-a constatat că factorul de acțiune scade cu diametrul pilulelor și cu presiunea la care s-a lucrat. Variația coeficientului de difuziune efectiv în funcție de temperatură prezintă un maxim. Gradul de acțiune efectiv este ceva mai mare decît cel teoretic; variația lui cu creșterea temperaturii este de asemenea diferită de cea teoretică.

Rezultatele obținute sînt discutate în lumina difuziunii la suprafața catalizatorului.

Bienert, R. și Gelbin, D., Chem. Tech. (Berlin), **19**, nr. 4, apr. 1967, p. 207–213.

Evaluări ale distribuției de lichid în coloane cu umplutură, cu ajutorul unui model. Se descrie un model matematic care permite obținerea distribuției lichidului în coloanele de absorbție cu umplutură, incluzînd curgerea lichidului pe perete. Se prezintă distribuția lichidului la echilibru pentru diverse umpluturi, viteza de ajungere la echilibru etc.

Jameson, G., Trans. Inst. Chem. Engrs. (London), **45**, nr. 2, 1967, p. 74–81.

Distilarea substanțelor sensibile la căldură. II. După ce sînt prezentate diferitele categorii de coloane de distilare folosite în cazul unor produse sensibile la căldură, se discută teoria coloanei cu pereți muiați și însemnătatea ei ca etalon pentru performanțele altor coloane. În continuare sînt cercetate, în acest sens, diferitele tipuri de coloane folosite.

King, R. W., Brit. Chem. Eng. **12**, mai 1967, p. 722–727.

Desprăfuirea electrică a gazelor din cuptoarele de calcinare a electrozilor de cărbune. În decursul calcinării electrozilor metalurgici, gazele arse degajate din cuptoare conțin o ceață extrem de fină, formată din particule de gudroane, provenite din gudroanele folosite ca liant în tehnologia electrozilor. Datorită gradului de diviziune foarte ridicat al particulelor de gudroane, acestea pot fi eliminate numai cu ajutorul filtrelor electrice, în care trebuie menținut un regim termic adecvat, care să asigure condensarea totală a gudroanelor.

Schiele, G., Aluminium, **43**, nr. 3, mart. 1967, p. 171–174.

Cristalizarea fracționată a soluțiilor solide într-o coloană sub presiune. A fost utilizat sistemul clorură de etil-bromură de etil pentru controlul posibilităților de utilizare a coloanelor sub presiune, care operează într-o singură treaptă, hidraulic, pentru cristalizarea fracționată. Împreună cu o etapă de precristalizare au fost obținute 1,34 talere teoretice. Presiunea necesară de lucru depinde de debit, un sistem cu piston pulsatoriu permițînd îmbunătățirea transferului de căldură.

Matz, Gh., Chem. Ing. Tech., **39**, nr. 5/6, mart. 1967, p. 269–274.

Rezultatele studierii unui scruber cu pat fluidizat la scara de laborator mărită. S-au efectuat cercetări asupra eficienței răcirii gazelor într-un nou tip de scruber cu pat fluidizat, experimentat la scară mărită de laborator. Principiul pe care s-a bazat construcția aparatului constă în realizarea unor condiții de lucru care să permită formarea în stratul fluidizat a unor picături cu diametre variabile (1–4 mm), ce cresc o dată cu mărirea vitezei gazelor. Rezultatele încercărilor dovedesc că aparatul este deosebit de indicat pentru răcirea gazelor nesaturate.

Weiss, P. și Szelga, R., Rudy Metale Niezelazne, **12**, nr. 2, febr. 1967, p. 62–65.

Calculul productivității aparatelor de leșiere de tip tubular cu funcționare continuă. În legătură cu procesele de leșiere din industria aluminei, s-a determinat relația dintre coeficientul de scădere a capacității de transport și caracteristicile constructive interne ale aparatelor de leșiere tubulară. S-a stabilit că un factor hotărîtor asupra scăderii productivității aparatelor de leșiere tubulare îl constituie așezarea materialului solid sub unghi de taluz natural de-a lungul axei de rotație a aparatului. Pe baza datelor experimentale s-au

dedus relaţiile matematice care trebuie luate în considerare în proiectarea aparatelor de leşiere.

Vorobiev, G. M., Manina, A. A. şi Moiseev, A. P., Ţvetn. Metalli, **40**, nr. 3, mart. 1967, p. 63–65.

Analiza datelor cinetice neizoterme. I. Reactor universal pentru studierea proceselor de contact. A fost construită (în două variante) o instalaţie universală de laborator capabilă să furnizeze datele necesare pentru proiectarea reactoarelor tubulare de contact. Instalaţia poate înlocui o staţie-pilot, contribuind în modul acesta la ieftinirea costului de elaborare a noilor tehnologii. Analizînd cu ajutorul maşinii de calcul profilul concentraţiilor şi al temperaturilor, se pot obţine atît ecuaţiile cinetice ale reacţiilor principală şi secundară, cît şi date cu privire la transferul de căldură şi la dezactivarea catalizatorului. Se dă schema de principiu a instalaţiei.

Pasek, J. şi Pexidr, V., Chem. Prûmysl, **17/42**, nr. 3, mart. 1967, p. 129–132.

Utilizarea sticlei poroase pentru separarea şi analiza amestecurilor complexe. Încercările au arătat că este posibilă separarea pe sticlă poroasă a compuşilor chimici instabili. Prin alegerea unei sticle poroase cu dimensiuni corespunzătoare a porilor se poate obţine o bună separare pentru orice fracţiuni de tetracloroalcani şi amestecuri de hidrocarburi. Separarea pe sticlă poroasă are loc datorită absorbţiei diferite a componenţilor unui amestec şi prin acţiunea de sită moleculară a sorbentului. S-a constatat că este posibil să se separe şi să se purifice fracţiuni de telomeri ai tetracloralcanilor în condiţii de laborator, separîndu-se, de asemenea, şi compuşi nesaturaţi şi compuşi ramificaţi pentru studierea compoziţiei lor. După regenerare, capacitatea de separare a sticlelor poroase se poate reface complet.

Seleanova, G. N., Him. Tehnol. Topliv i Masel, **12**, nr. 3, mart. 1967, p. 25–31.

Utilizările economice ale turbinelor cu gaze în industria chimică

Caplow, S. D. şi Bresler, S. A., Chem. Eng., **74**, nr. 7, mart. 1967, p. 103–110.

Hidrodinamica şi schimbul de masă la rectificarea în coloane cu umplutură înecată

Bleahman, L. I. şi Davidov, S. L., Him. Prom., **43**, nr. 3, mart. 1967, p. 60–65.

Determinarea coeficienţilor amestecării axiale a gazelor în paturi fluidizate

Schügerl, K., Chem. Tech. (Berlin), **19**, nr. 4, 1967, p. 213–217.

COROZIUNE ŞI PROTECŢIE ANTICOROSIVĂ

Rezultate obţinute cu aparate pe bază de titan în uzinele chimice. S-a constatat că titanul este mai rezistent decît oţelurile speciale în anumite medii, ca: acid azotic, acid acetic sau soluţii cu conţinut de clor. Indicaţiile tabelelor de corosivitate ca şi încercările de laborator nu constituie decît punte de reper, deoarece nu este posibil încă să se reproducă destul de fidel condiţiile din practica industrială. Nu s-a putut descoperi încă fragilitatea liniilor de sudură ale titanului.

Risch, K., Chem. Ing. Tech., **39**, nr. 5/6, mart. 1967, p. 385–390.

Alegerea materialelor de construcţie pentru instalaţiile destinate concentrării acidului fosforic. Operaţiile de evaporare şi cristalizare constituie fazele principale ale concentrării acidului fosforic de la 30–35 la 42% şi, respectiv, la 54% P_2O_2. Este analizată influenţa compoziţiei rocilor fosfatice utilizate ca materie primă, precum şi a tehnologiei aplicate asupra coroziunii şi eroziunii instalaţiilor de concentrare a acidului fosforic, recomandîndu-se materialele corespunzătoare pentru construcţia utilajelor respective. În continuare se descrie o instalaţie de concentrare a acidului fosforic cu triplu efect prin cristalizare-evaporare, indicîndu-se pentru fiecare utilaj în parte, în funcţie de natura agenţilor corosivi, temperatura şi concentraţia acestora, materialele de construcţie care au dat cele mai bune rezultate în exploatare ţinîndu-se seama şi de fenomenele de coroziune.

Pike, J. J., Chem. Eng., **74**, nr. 6, mart. 1967, p. 192–198.

Coroziunea armăturii de oţel în betoanele cu fisuri. Protecţia oţelului în betonul fisurat scade mult. Viteza de coroziune este determinată în acest caz de funcţionarea micro- şi macrocuplurilor de coroziune. În cazul unei umidităţi reduse a betonului, coroziunea poate fi controlată prin rezistenţa chimică a acestuia. În cazul umezirii periodice a construcţiei, viteza de coroziune creşte o dată cu creşterea frecvenţei umezirilor şi este determinată de valoarea intensităţii curentului care trece între anodul din fisură şi catodul din beton. La o viteză egală a procesului de coroziune pe suprafaţa armăturii de diferite diametre, adîncimea locurilor distruse de coroziune creşte o dată cu reducerea diametrului armăturii.

Novgorodskii, V. I., J. Prikl. Him., **40**, nr. 3, mart. 1967, p. 555–560.

Inhibarea coroziunii cuprului în soluţiile de acid clorhidric. S-a stabilit experimental că furfurolul este unul dintre inhibitorii cei mai indicaţi pentru coroziunea cuprului în soluţii de acid clorhidric, gradul de inhibare al coroziunii fiind cuprins între 90 şi 100%. Cantitatea de furfurol necesară pentru inhibare scade cu creşterea concentraţiei acidului clorhidric. Măsurătorile de polarizare au arătat că inhibitorul are o acţiune anodică în soluţii de HCl 0,2 n şi 1,0 n, catodul fiind depolarizat, în timp ce în soluţii HCl 2,0 n şi 3,0 n domeniul anodic nu este influenţat, iar în domeniul catodic are loc o polarizare intensă. Se consideră că efectul inhibitor se datoreşte furfurolului şi capacităţii lui de polimerizare.

Desai, M. N. şi Rana, S. S., Werkstoffe Korrosion, **18**, nr. 1, ian. 1967, p. 8–11.

CHIMIE ANORGANICĂ

Relativ la existenţa hexahidroaluminatului de sodiu, Na_3AlH_6. Prin metoda termografică s-a stabilit că reacţiile $2NaH + NaAlH_4$; $2Na + NaAlH_4 + H_2$ şi $3Na + Al + 3H_2$ duc la formarea hexahidroaluminatului de sodiu cu formula Na_3AlH_6, compus analog cu criolita, Na_3AlF_6. S-a stabilit că hexahidroaluminatul de sodiu se topeşte la temperatura de 260°C şi se descompune la presiune atmosferică la 260–280°C cu formare de hidrură de sodiu, aluminiu şi hidrogen.

Gavrilenko, V. V., Egorenko, G. A., Antipin, L. M. şi Zaharkin, L. I., J. Neorg. Him., **12**, nr. 3, mart. 1967, p. 610–612.

Reacţiile azoturilor de halogen. Elaborarea recentă de metode ducînd cantitativ la azoturi de halogen (trecere de clor diluat cu azot prin soluţia apoasă de azotură de sodiu, la 0°C, reacţia bromului diluat cu azot cu azotură de sodiu uscată) a permis studiul amănunţit al reacţiilor N_3Cl şi N_3Br. Se descriu proprietăţile lor fizico-chimice şi utilizarea lor în scopuri preparative (reacţia cu halogenuri de metal – $TiCl_4$, VCl_4, WBr_5 etc. – cu obţinerea de compuşi cu legătură metal – N_3; reacţia cu carbonilii metalelor şi cu compuşi organometalici).

Dehnieke, K., Angew, Chem., Internat. Edit., **6**, nr. 3, mart. 1967, p. 240–246.

Structura Fe_3S_4 sintetice şi natura transformării în FeS. Prin încălzire în vid la temperatura de 190°C a sulfurii de fier amorfe, s-a preparat compusul cu formula Fe_3S_4, cristalizat în sistemul cubic, avînd parametrul de reţea $a_0 = 9{,}90$Å. Prin încălzire la temperaturi de peste 190°C în condiţii hidrotermale, Fe_3S_4 se descompune în FeS hexagonală şi S, natura transformării fiind strîns legată de structurile cristaline iniţială şi finală.

Masayuki, U., Z. Anorg. Allg., Chem., **350**, nr. 1–2, mart. 1967, p. 105–109.

Feritele formate în sistemele $NiCr_{2-x}Fe_xO_4$ şi $CuCr_{2-x}Fe_xO_4$. S-au sintetizat feritele cu nichel-crom şi cu cupru-crom în sistemele $NiCr_{2-x}Fe_xO_4$ şi $CuCr_{2-x}Fe_xO_4$ în care $x = 0$; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 şi s-a studiat variaţia caracteristicilor lor magnetice şi electrice în funcţie de structura electronică a componenţilor şi de configuraţiile electronice care iau naştere în urma formării oxizilor. În sistemele feritelor cu cupru-crom permeabilitatea magnetică este mai ridicată decît în cele cu nichel-crom, iar forţa coercitivă este mai scăzută. Materialele care conţin peste 32% oxid de crom sînt neferomagnetice, iar cele

cu un conținut mai mic de crom prezintă permeabilitatea magnetică.

Gorbatnik, V. A. și Samsonov, G. V., Neorgan. Materiali, **3**, nr. 3, mart. 1967, p. 560–565.

Chelați cu sulf. IV. Adiția sulfului la complecșii de ditiolat ai nichelului. II

Coucouvanis, D. și Fackler, J. P., jr., J. Am. Chem. Soc. **89**, nr. 6, 15 mart. 1967, p. 1 346–1 351.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

O nouă instalație de amoniac de 1 000 t/zi care deschide drumul pentru instalații mai mari. Se descrie prima linie tehnologică de 1 000 t/zi pusă în funcțiune în S.U.A. Instalația folosește ca materie primă gazul metan la presiune ridicată și comportă următoarele faze: desulfurarea metanului, reformarea primară, combustia cu aer, reformarea, secundară, conversia, eliminarea bioxidului de carbon, metanarea, compresiunea gazelor de sinteză, conversia catalitică a gazului de sinteză la amoniac și condensarea amoniacului. Se dau detalii asupra coloanei de sinteză a amoniacului proiectată de Topsoe – Danemarca și asupra compresorului centrifugal acționat cu o turbină cu gaze.

Caracteristică instalației este coloana de sinteză a amoniacului, la care curgerea radială a gazelor permite reducerea masei de catalizator cu 27% în raport cu coloanele cu curgere axială, în paralel cu o reducere a pierderilor de presiune. Noul tip de coloană, care, la o capacitate de producție de 1 000 t/zi, are un volum de 28 m³ catalizator, permite trecerea la instalații cu o capacitate de producție dublă, echipate tot cu o singură coloană de sinteză.

Pambrell, L. M., Badley, L. D. și Aalund, L. R., Oil Gas, J., **65**, nr. 13, mart. 1967, p. 72–76.

Procedeul obținerii trioxidului de sulf. Sînt prezentate unele procedee chimice de fabricație bazate pe procesul de sulfonare cu ajutorul unei substanțe conținînd SO_3 care au avantaje față de procedeul cu «oleum», datorită producției crescînde a detergenților lichizi și a detergenților cu biodegradabilitate mai mare, decît cele bazate pe dodecilbenzensulfonat.

Autorul analizează aceste tendințe și prezintă tehnologia producerii SO_3 lichid și gazos.

Weston, N., Chem. Process Eng., **48**, nr. 3, mart. 1967, p. 61–64.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Mecanismul de extragere a oxidului de aluminiu din sinter. A fost pusă la punct o metodă de laborator de extragere a oxidului de aluminiu din sinter cu o soluție 15% NaOH, care a permis studierea mecanismului procesului, ducînd la concluzia că trecerea aluminei în soluția de lesiere prezintă un accentuat caracter de difuziune.

Akselrud, G. A. și Semenișin, E. M., Țvetn. Metalli, **40**, nr. 3, mart. 1967, p. 54–57.

Debismutizarea plumbului. A fost pus la punct, la scară industrială, un nou procedeu de debismutizare a plumbului, care în esență constă în amestecarea plumbului bismutos, la temperatura de 420°C, cu spuma de la debismutizarea precedentă. După răcire, se separă spuma bogată în bismut și se adaugă la plumbul destinat unor sortimente inferioare, iar plumbul rămas se tratează la 380–390°C cu magneziu metalic (2,2 kg/t Pb) și aliaj Pb-Ca cu 3% Ca (16 kg/t Pb). Se colectează spuma bismutiferă săracă și se tratează suplimentar plumbul cu aliaj Pb-Sb (circa 0,2–0,4 kg Sb/t Pb). Procedeul experimentat asigură o debismutizare avansată (20–40 g Bi/t Pb).

Chmielowski, J., Rudy Metale Niezelazne, **12**, nr. 3, mart. 1967, p. 129–131.

Recristalizarea plumbului pur. Caracteristicile procesului de recristalizare a plumbului pur sînt mai greu de determinat decît pentru alte metale, datorită faptului că recristalizarea are loc la temperaturi mai scăzute de 0°C. Recristalizarea plumbului a fost urmărită prin intermediul durității Brinell a probelor menținute la temperaturi mai mici de 0°C, pentru plumbul pur temperatura de recristalizare fiind de −10°C.

Lundquist, S. și Lundin, B., Erzmetall, **20**, nr. 3, mart. 1967, p. 117–120.

Purificarea niobiului. În vederea obținerii niobiului de puritate avansată, a fost elaborată o schemă tehnologică care se bazează pe folosirea drept materie primă a concentratelor de piroclor. Piroclorul se topește în cuptor electric pentru a da feroniobiu, care se supune la clorurare. Prin distilare fracționată, urmată de redistilare fracționată, se obține pentaclorura de niobiu, $NbCl_5$, care servește pentru prepararea pentoxidului de niobiu, Nb_2O_5, cu o puritate de peste 99,98%. Acesta se reduce în vid cu cărbune pînă la niobiu metalic, iar metalul rezultat este retopit, în vederea purificării în vid, într-un cuptor cu flux de electroni.

Joly, F. și Saint-Cricq, J., J. Four Electrique, nr. 3, mart. 1967, p. 81–82.

Separarea nămolului roșu din soluțiile de aluminat

Novojenov, V. M. și Kuznețov, S. I., Țvetn. Metalli, **40**, nr. 3, mart. 1967, p. 52–54.

Extracția cu dizolvant în vederea recuperării cuprului. Unele considerații generale

Cahalan, M. J., Chem. Ind. (London), nr. 15, 15 apr. 1967, p. 610–612.

Stadiul metalurgiei electrotermice a zincului la Duisburger Kupferhütte

Dietrich, A., Erzmetall, **20**, nr. 3, mart. 1967, p. 99–103.

SUBSTANȚE PURE—SEMICONDUCTOARE

Proprietățile structurale și electrice ale peliculelor de germaniu depuse în vid. S-au studiat două sute de pelicule de germaniu depuse prin evaporare în vid pe suporturi ceramice și din sticlă, la temperaturi ale suportului variind între 25 și 700°C, viteze de condensare cuprinse între 0,5 și 380 Å/s, presiuni de 10^{-8}–10^{-6} torr, grosimi ale depunerilor de 800–50 000 Å. Toate depunerile s-au obținut fie amorfe, fie policristaline. S-a stabilit că temperatura suportului influențează considerabil caracteristicile structurale ale depunerii; de asemenea, pentru temperaturi constante ale suportului, s-au obținut orientări preferențiale diferite în pelicule, demonstrîndu-se în modul acesta influența celor doi factori arătați asupra caracteristicilor peliculelor de germaniu.

Williams, J. D. și Terry, L. E., J. Electrochem. Soc., **114**, nr. 2, febr. 1967, p. 158–163.

Obținerea depunerilor epitaxiale de $Ga_xIn_{1-x}As$. Depunerile epitaxiale de arseniură de galiu și indiu, $Ga_xIn_{1-x}As$, s-au obținut în vid, într-un tub de cuarț, introdus într-un cuptor cu rezistență, cu două zone de încălzire. Drept materii prime s-au folosit galiu, indiu și arsen de înaltă puritate, din care s-au obținut clorurile corespunzătoare, care au servit pentru depunerea arseniurii mixte. S-au obținut depuneri epitaxiale, a căror rezistivitate la temperatura camerei era 10^8 Ω. cm.

Conrad, R. W., Hoyt, P. L. și Martin, D. D., J. Electrochem. Soc., **114**, nr. 2, febr. 1967, p. 164–166.

Materiale anorganice cu structură ionică pentru lasere

Kaminski, A. A. și Osico, V. V., Neorgan. Materiali, **3**, nr. 3, mart. 1967, p. 417–463.

ELECTROCHIMIE

Contribuții la interpretarea efectului pierderilor de curent în electroliza aluminiului. Într-o instalație de laborator s-a studiat gravimetric și cu ajutorul analizei de gaze solubilitatea aluminiului în soluțiile de criolită și de oxid de aluminiu. Pe baza datelor experimentale s-a propus o teorie asupra solubilizării aluminiului în electrolitul topit și s-a trasat curba variației randamentului de curent în funcție de temperatură (implicit de solubilitatea aluminiului).

Gerlach, J., Schmidt, W. și Schmidt, H., Erzmetall, **20**, nr. 3, mart. 1967, p. 111–117.

Tehnologia electrochimică în sărurile topite. Procesele electrochimice şi-au cîştigat un rol important în tehnologie. Sînt prezentate şi discutate proprietăţile electrodice fundamentale, trecîndu-se în revistă unele realizări recente, cum ar fi cele cuprinzînd electroliţii — săruri topite la temperaturi ridicate.

Inman, D., Chem. Engrs., **206**, nr. 3, mart. 1967, p. 51–54.

Aplicarea teoriei lui Wilke şi Tobias la pasivizarea cuprului. Viteza de dizolvare a acizilor de cupru pasivaţi în acid sulfuric a fost calculată cu ajutorul teoriei Wilke şi Tobias asupra transferului de masă prin convecţie liberă. Între rezultatele obţinute pe această cale şi cele obţinute pe cale experimentală există bună concordanţă. Totodată se confirmă teoria pasivizării cuprului în urma formării la suprafaţa anodului a unui strat de sulfat.

S-a urmărit, în funcţie de temperatură, variaţia coeficientului de difuziune a sulfatului de cupru în acid sulfuric, determinîndu-se pentru soluţii de diferite compoziţii curba caracteristică $i(V)$ anodică la diferite temperaturi.

Maja, M.' Chim. Ind. (Milano), **49**, nr. 4, apr. 1967, p. 354–356.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Microelementele, îngrăşăminte pentru creşterea plantelor. Microelementele, esenţiale în creşterea plantelor, pot cauza maladii serioase diverselor culturi atunci cînd lipsesc din sol. Dintre microelementele mai importante se menţionează fierul, magneziul, borul, zincul, cuprul, molibdenul.

Se prezintă efectul deficienţei principalelor microelemente la diferite culturi şi se explică cauzele maladiilor provocate.

Thenabadu, W. M. World Corps, **19**, nr. 3, mart. 1967, p. 57–61.

Microîngrăşămintele în agricultură. Se prezintă un tablou complet al microelementelor folosite în agricultură şi la creşterea animalelor, al căror rol de catalizator în procesele biochimice necesare creşterii şi reproducerii este important. Ele se împart în trei mari grupe: *a)* microelemente necesare numai plantelor ca de exemplu: bor şi molibden; *b)* microelemente necesare plantelor şi animalelor: fier, cupru, zinc, mangan şi clor; *c)* microelemente necesare numai animalelor: iod, fluor, seleniu, sodiu şi cobalt.

Se discută în continuare fiecare element în parte, rolul şi modul lui de folosire.

Serviss, H. G.., Agr. Chem., **22**, nr. 2, febr. 1967, p. 16–18.

Conţinutul de molibden şi mangan în fracţiunea mîloasă a unor soluri. Conţinutul de mangan şi molibden în fracţiunea mîloasă este mult mai mare decît în solul iniţial. În partea fin dispersată conţinutul de mangan combinat este aproape de două ori mai mic decît cel de molibden. Atît manganul cît şi molibdenul sînt elemente biogenice. Cercetările au arătat că cea mai mare cantitate de molibden şi mangan se concentrează în fracţiunea mîloasă a cernoziomurilor, cantitate medie — în solul cenuşiu de pădure şi cea mai scăzută în solurile derno-podzolice. Conţinutul celor două elemente în partea fin dispersată a solurilor este proporţional cu mărirea conţinutului de fracţiune molară şi de sescvioizi.

Dobriţkaia, Iu. I., Agrohim., **4**, nr. 3, mart. 1967, p. 81–91.

Influenţa aplicării îndelungate a îngrăşămintelor asupra acumulării şi mobilităţii compuşilor de azot din solurile derno-podzolice. Aplicarea îndelungată a îngrăşămintelor minerale împreună cu var măreşte conţinutul de azot total în solurile derno-podzolice. De asemenea, aplicarea îndelungată a îngrăşămintelor minerale şi a gunoiului de grajd contribuie la acumularea compuşilor de azot mobili în sol, la intensificarea capacităţii de nitrificare şi la sporirea cantităţii de azot accesibil plantelor. Conţinutul de azot accesibil plantelor, în solurile care au fost îngrăşate timp îndelungat, se măreşte în mod considerabil în cazurile aplicării compostării de toamnă şi iarnă. Aceasta din urmă este o metodă de mobilizare a compuşilor de azot ai solului.

Şevtova, L. K., Agrohim., **4**, nr. 3, mart. 1967, p. 28–34.

Aplicarea îngrăşămintelor sub diferite soiuri de grîu de toamnă

Bazdîmalin, I. F. şi Rabeţ, V. S., Him. Selsk. Hoz., **5**, nr. 3, mart. 1967, p. 9–10.

CHIMIE ORGANICĂ

O nouă metodă de obţinere şi separare a sulfoxizilor (oxidarea cu « perclorat în emulsie a sulfurilor »). La adăugarea unui echivalent de acid cloric la o soluţie de difenilsulfură în acid acetic conţinînd peroxid de hidrogen, sulfura este practic cantitativ oxidată la sulfoxid. Metoda a fost extinsă la obţinerea sulfoxizilor prin oxidarea eterogenă în emulsie a sulfurilor din fracţiunile petroliere; oxidarea are loc la 20–23°C, sub răcire, cu H_2O_2 30%, acid cloric 40–42%, în prezenţă de emulgator. Sulfoxizii se obţin ca perclorati solubili în mediu apos.

Karaulova, E. N., Galpern, G. D. şi Bardina, T. A., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **173**, nr. 1, mart. 1967, p. 104–106.

Descompunerea acidului formic în fază de vapori cu ftalocianine. Ftalocianinele fac parte din grupa semiconductoarelor organice (respectiv a fotosemiconductoarelor) şi au o acţiune de catalizator în cataliza eterogenă. S-a stabilit că descompunerea acidului formic în fază de vapori cu ftalocianinele unor metale de tranziţie este o reacţie de ordinul zero. S-au determinat caracteristicile cinetice şi energiile de activare a reacţiilor corespunzătoare, ajungîndu-se la concluzia că acţiunea ftalocianinelor asupra acidului formic este similară cu cea a metalelor.

Fischer, J., Haevecker, R. şi Doiwa, A., Z. Anorg. u. Allg Chem., **350**, nr. 1–2, mart. 1967, p. 1–8.

Efectul sărurilor de cupru asupra descompunerii termice a peroxidului de benzoil în benzen. În prezenţă de benzoat de cupru şi de bronz de cupru, descompunerea peroxidului de benzoil în benzen (1 g/100 cm³) la 80°C decurge cu formare de bifenil (0,83–0,88 mol/mol peroxid) şi acid benzoic (0,90–1,06 mol/mol peroxid) în cantitate mai mare decît în absenţa aditivilor (0,36, respectiv 0,22 mol/mol peroxid). La descompunerea în amestecuri echimoleculare benzen-clorbenzen sau numai în acest din urmă dizolvant se formează 0,8–1,0 moli biaril/mol peroxid; raportul clorbifenili la bifenil este 1,30–1,47. Se propune un mecanism prin complecşi π.

Hey, D. H., Liang, K. S. Y. şi Perkins M. J., Tetrahedron Letters, nr. 16, apr. 1967, p. 1 477–1 481.

Reacţia antracenului cu bioxidul de sulf în prezenţa peroxidului de benzoil. Formarea de sulfone ale antracenului. Reacţia antracenului cu SO_2 în *n*-heptan în prezenţă de peroxid de benzoil, la 90°C, duce la formare de antronilfenilsulfonă, oligomeri (polisulfone ale antracenului), difenilsulfonă, acid benzensulfonic, antrachinonă, acid benzoic şi benzen. În benzen nu se formează sulfone, ci 9,10-dibenzoiloxiantracen, diantronă, antrachinonă, acid benzoic şi urme de acid benzoic. Se descrie şi reacţia peroxidului de benzoil cu SO_2 în heptan.

Takeuchi, H., Nagai, T. şi Tokura, N., Tetrahedron, **23**, nr. 4, apr. 1967, p. 1 783–1 790.

Combinaţii organice utilizate drept catalizatori peroxidici

Krause, A., Chem Z., **91**, nr. 3, mart. 1967, p. 180–181.

Aminarea *m*-dialchilbenzenilor cu tricloramină — clorură de aluminiu

Kovacic, P., Field, K. W., Roskos, P. D. şi Scalz, F. V., J. Org. Chem. **32**, nr. 3, mart. 1967, p. 585–589.

Sinteza şi reacţiile esterilor cianici

Grigat, E. şi Putter, R., Angew. Chem., Internat. Edit., **6**, nr. 3, mart. 1967, p. 206–218.

Studiul cu atomi marcaţi al reacţiilor catalizate cu acizi. Studiul cinetic al izomerizării *n*-butenei pe catalizator de alumină şi silice-alumină, folosind ^{14}C

Hightower, J. W. şi Keithhal, W., J. Phys. Chem. (Frankfurt), **71**, nr. 4, mart. 1967, p. 1 014–1 023.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Procedeu pentru obţinerea hidroperoxizilor organici şi utilizarea lor ca agenţi de oxidare. Oxidarea unor hidrocarburi (cumen, *p*-diizopropilbenzen, ciclohexenă, ciclododecenă, ciclododecatrienă) la 55–100°C cu aer, în prezenţă de urme de metale (75–300 mg/kg săruri de Mn, Co, Pb), duce la randamente de 10–30% în hidroperoxizii respectivi. Produsele rezultate se folosesc la reacţii de oxidare (fosfine, fosfiţi la fosfaţi; mercaptani şi disulfuri la sulfoxizi;

sulfoxizi la sulfone; amine la hidroxilamine), de epoxidare de alcooli nesaturaţi, olefine.

List, F. şi Kuhnen, L., Erdöl Kohle, **20**, nr. 3, mart. 1967, p. 192–195.

Formarea di-*o*-alchilfenolilor la alchilarea fenolului cu α-olefine în prezenţa acizilor benzensulfonici. Prin alchilarea fenolului cu α-olefine superioare cu structură normală în prezenţa acizilor benzensulfonici în condiţiile prevăzute pentru obţinerea compuşilor alchilsalicilici se formează fenoli di-*o*-substituiţi care sînt componenţi indezirabili în faza de carboxilare. Schimbînd condiţiile de alchilare şi în primul rînd temperatura şi raportul molar fenol: olefine în sensul creşterii primului se poate reduce formarea fenolului di-*o*-substituit şi în prezenţa acidului benzensulfonic.

Pliev, T. N., Gordaş, Iu. T., Sklear, V. T. ş. a., Him. Tehnol. Topliv i Masel, **12**, nr. 3, mart. 1967, p. 16–19.

Uleiuri şi grăsimi cu conţinut de siliciu rezistente la temperaturi ridicate şi scăzute. Din materii prime simple, şi anume din acizi graşi şi silani funcţionali, se pot obţine uleiuri rezistente la temperaturi ridicate şi scăzute, care pot fi consideraţi ca organo-organosilani. Compuşii sintetizaţi sînt superiori în multe privinţe esterilor acidului ortosilicic ca şi uleiurile de siliconi. Sînt lichide neutre, incolore şi transparente, fără acţiune fiziologică. Ele au puncte de aprindere superioare şi puncte de solidificare inferioare esterilor acidului ortosilicic. De asemenea s-a studiat viscozitatea în funcţie de temperatura şi comportarea termogravimetrică a unor compuşi sintetizaţi, comparativ cu aceea a esterilor acidului ortosilicic.

Ismail, R. M., Fette. Seifen. Anstrichmittel, **69**, nr. 3, mart. 1967, p. 172–177.

PETROCHIMIE

Sinteza monoesterilor etilenglicolici ai acizilor graşi şi naftenici. În urma unor cercetări au fost stabilite condiţiile optime pentru sinteza monoesterilor etilenglicolici ai acizilor graşi sintetici şi ai acizilor naftenici. Aceştia din urmă au fost trataţi cu etilenclorhidrină în prezenţa unei soluţii de NaOH 40%, la temperatura de 95°C timp de 30 min. După adăugarea etilenclorhidrinei amestecul a fost menţinut la 95–100°C timp de 5–8 ore, după care a fost răcit la temperatura normală, iar produsele de reacţie au fost extrase cu benzen. În modul acesta au fost separaţi nouă monoesteri ai acizilor graşi şi doi esteri ai acizilor naftenici, din care se pot obţine plastifianţi de calitate superioară.

Formarea de anhidridă citraconică la oxidarea catalitică a metilaromatelor şi a izoprenului. Oxidarea toluenului, a crezolilor şi a xilenilor peste catalizatori de V_2O_5 sau $2SnO_2.V_2O_5$ la 340–380°C şi timpi de contact de 0,35–0,50 s decurge cu conversii pînă la 99%, dar cu randamente în anhidridă citraconică de 1–2%. Oxidarea izoprenului pe $2SnO_2.V_2O_5$ la 270–340°C (temperatură optimă 288°C) cu circa 0,8% izopren în aer, la timpi de contact de 0,2–0,8 s, duce pînă la 20% anhidridă citraconică la conversii de 30–50%.

Pichler, H., Obenaus, F. şi Franz, G., Erdöl Kohle, **20**, nr. 3, mart. 1967, p. 188–192.

Sinteza eterogeno-catalitică a *o*-izopropenilfenolului. A fost studiată dehidrogenarea *o*-izopropilfenolului în prezenţa catalizatorului de «contact stirenic». S-a studiat influenţa temperaturii, a vitezei materiei prime, a cantităţii de diluant (vapori de apă) asupra randamentului şi compoziţiei produselor de reacţie gazoase şi lichide. S-a stabilit că la 620°C, viteza de 2,5–9,2 h^{-1}, la un raport molar materie primă: vapori de apă de 1: 12,5, randamentul de *o*-izopropenilfenol se ridică la 31–58% faţă de materia primă şi la 64,5–68% faţă de *o*-izopropilfenolul intrat în reacţie. S-a constatat că prin introducerea în molecula de izopropenilbenzen a grupei OH în poziţia orto se accelerează dehidrogenarea grupei alchilice.

Aliev, S. M., Ismailov, R. G., Mamedaliev, G. M. şi Bairamov, M. R., Azerb. Neft. Hoz., **46**, nr. 3, mart. 1967, p. 38–40.

Calculul principalilor parametri pentru schemele tehnologice de obţinere a acetilenei de mare puritate prin piroliză

Sergheev, S. P. şi Ivanovskii, F. P., Him. Prom., **43**, nr. 3, mart. 1967, p. 5–10.

Constituenţi ai distilatelor cu punct de fierbere înalt al ţiţeiului. X. 1,2,7,8-Tetrametilfluorenul şi metilbenzo-(a)-fluoreni

Carruthers, W. şi Stewart, H. N. M., J. Chem. Soc., C, nr. 7. febr. 1967, p. 556–560.

Constituenţi ai distilatelor cu punct de fierbere înalt al ţiţeiului. XI. Homologii metilici ai crisenului şi 11-tiabenzo-(a)-fluoren în ţiţei de Kuweit

Carruthers, W. şi Stewart, H. N. M., J. Chem. Soc., C, nr. 7, febr. 1967, p. 560–562.

Natura activităţii optice a substanţelor din ţiţei

Sattar-Zade, A. D. şi Sattar-Zade, I. S., Azerb. Neft. Hoz., **46**, nr. 3, mart. 1967, p. 36–38.

COLORANŢI

Studiul compuşilor antrachinonei. Fotochimia *N*-metilderivaţilor în soluţie. S-au efectuat studii în spectru vizibil şi ultraviolet apropiat cu soluţii anaerobe de 1-metilaminoantrachinonă şi 1,4-bis-metilaminoantrachinonă în diferiţi dizolvanţi organici. Rezultatele obţinute arată schimbări substanţiale. Decolararea soluţiilor de 1-metilantrachinonă apare în dizolvanţi organici cu conţinut de hidrogen, ca urmare a reacţiei de reducere la antrachinonă. O decolarare foarte rapidă apare în tetraclorură de carbon, ca urmare a reacţiei radicalului CCl_3 cu molecula colorantului.

Reducerea soluţiilor de 1,4-bis-metilaminoantrachinonă decurge în condiţii mult mai severe şi în cantităţi mici. Reducerea prin iradiere are loc în soluţii de etanol sau acetat de etil.

Egerton, S. G., Assaad, N. E. N., şi Uffindell, D. N., J. Soc. Dyers Colourists, **83**, nr. 2, febr. 1967, p. 45–51.

Interacţiunea unor acizi coloranţi şi derivaţii nonilfenoletilenoxidului. În scopul stabilirii modului de interacţiune a unor acizi coloranţi cu derivaţii nonilfenoletilenoxidului, s-au efectuat măsurători privind punctele de tulburare şi concentraţia critică a micelelor componenţilor menţionaţi în soluţie apoasă.

Rezultatele obţinute arată că punctul la care are loc formarea micelelor este mai scăzut şi depinde de natura colorantului.

Craven, R. B. şi Datyner, A., J. Soc. Dyers Colourists, **83**, nr. 2, febr. 1967, p. 41–43.

LACURI ŞI VOPSELE

Lacuri transparente pentru aluminiu, rezistente la acţiunea atmosferică. În prezent se folosesc trei tipuri de lacuri rezistente la acţiunea atmosferică pentru protejarea suprafeţei aluminiului: 1) lacuri transparente pe bază de acrilat pentru pelicule subţiri (pînă la 15 μm); 2) lacuri transparente combinate pe bază de acrilat pentru pelicule groase (pînă la 40μm); 3) lacuri transparente cu doi componenţi pe bază de poliuretani (pînă la 40 μm). Se recomandă domeniile de utilizare indicate pentru fiecare din cele trei tipuri şi se dau rezultatele obţinute în exploatare.

Broockmann, K. şi Schimmer, A., Aluminium., **43**, nr. 2, febr. 1967, p. 101–104.

Contribuţii la reologia vopselelor

Kaspar, F., Hájek, K. şi Staňek, J., Chem. Prûmysl, 17/42, nr. 3, mart. 1967, p. 144–146.

MEDICAMENTE

Aminoacizi şi peptide cito-active. XII. Derivaţi de serină şi tirosină şi hidroxicompuşi înrudiţi. Se descrie sinteza de *o*-[N,N-di(2-clorpropil)carbamoil]-DL-serină, -D-serină,-L-serină şi -L-tirosină, precum şi a derivaţilor de acid glicolic, fenol, *p*-crezol, *o*- şi *p*-nitrofenol. Primul compus trece lent la şedere în 3-(2-clorpropil)-5-metiloxazolidonă. Se dau date asupra activităţii antitumorale testate pe carcinosarcama Walker 256 la şoareci; fenil- şi 2,4-dinitrofenil-di-2-clorpropilcarbamaţii dau inhibiţie completă la doze netoxice.

Wade, R. şi Bergel, F., J. Chem. Soc., C, nr. 7, febr. 1967, p. 592–595.

Codeinona ca intermediar în transformarea biosintetică a teboinei la codeină. Faza finală în biosinteza morfinei o constituie transformarea teboinei în codeină,

care este apoi demetilată la morfină. Formarea codeinei din teboină implică formarea unui intermediar, deoarece au loc două procese: reducerea şi demetilarea. Natura acestui intermediar depinde de procesul care are loc mai întîi. Teboina poate fi redusă la eterul metilic al codeinei, urmată de demetilarea la codeină sau demetilarea poate avea loc mai întîi, dînd codeinona, urmată de reducerea la codeină. Nici eterul metilic al codeinei, nici codeinona nu au fost izolate din plantele proaspete; totuşi eterul metilic al codeinei a fost identificat în opiu.

Din datele obţinute prin expuneri la $^{14}CO_2$, se ajunge la concluzia că codeinona este produsul intermediar în transformarea biosintetică a teboinei la codeină.

Blaschke, G., Parker, H. I. şi Rapaport, H., J. Am. Chem, Soc., **89**, nr. 6, mart. 1967, p. 1 540–1 541.

Lincomicina — un nou antibiotic. Lincomicina este o substanţă stabilă, solubilă în apă, care se poate obţine din *Streptomyces lincolnensis*. Cercetările bacteriologice in vitro au arătat că acest preparat este deosebit de adecvat pentru tratamentul infecţiilor stafilococice, în special în cazurile cînd alte preparate nu dau rezultatele aşteptate. La terapia cu lincomicina nu apar fenomene secundare toxice esenţiale.

Primavesi, C. A l., Arzneimittel-Forsch, **17**, nr. 4, apr. 1967, p. 500–502.

Capacitatea de legare specifică a polivinilpirolidonei. Ţinîndu-se seama că capacitatea de legare a coloizilor se bazează pe adiţie adsorbtivă sau pe adiţie chimică, s-a cercetat dacă polivinilpirolidona prezintă un avantaj deosebit datorită structurii ei chimice sau dacă poate fi folosit, ca oricare coloid, drept generator de depozite. Drept comparaţie s-au ales doi coloizi de altă constituţie, şi anume o polizaharidă — dextranul — şi un alcool polimer — alcool polivinilic.

Folosindu-se proprietatea pentetrazolului (1,5-pentametilentetrazol) de a cauza convulsii şi a scădea temperatura, s-a observat că polivinilpirolidona are proprietăţi de a întîrzia resorbţia, diferite de ale dextranului sau alcoolului polivinilic, manifestă efecte de generator de depozit mai puternice şi în încercările de dializă s-a semnalat, de asemenea, la polivinilpirolidonă o capacitate specială de legare pentru pentatiazol.

Se discută relaţia între capacitatea de legare şi structura chimică a polivinilpirolidonei.

Jacobi, H., Arzneimittel-Forsch., **17**, nr. 4, apr. 1967, p. 458–462.

Configuraţiile absolute ale izomerilor optici ai antihelminticului de spectru larg tetraamisol

Raeymaekers, A. H., Roevens, L. F. C. şi Janssen, P. A., Tetrahedron Letters nr. 16, apr. 1967, p. 1 467–1 470.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Derivaţi ai hidroxilaminei cu acţiune ierbicidă. A fost studiată activitatea ierbicidă a triazinelor simetrice ale 2-alcoxi-4-alchil(dialchil)-amino-6-metoxiaminei. Încercările au arătat activitatea ierbicidă ridicată a triazinelor simetrice ale 2-metoxi-4-propil- şi 2-metoxi-4-butil-amino-6-metoxiaminei şi acţiunea selectivă care condiţionează posibilitatea utilizării lor pentru combaterea buruienilor cu frunza lată în culturile de porumb şi a altor culturi cerealiere. A fost scoasă în evidenţă relaţia dintre activitatea ierbicidă a compuşilor menţionaţi şi structura grupelor alchilaminice şi alcoxidice. Se consideră că activitatea selectivă ridicată ierbicidă a acestor compuşi este legată de diferite transformări în metabolismul plantelor ale grupelor metoxiaminice labile.

Baskakov, Iu. A., Şceglov, Iu. V., Volodarskaia, N. A. şi Melinkova, I. A., Agrohim., **4**, nr. 3, mart. 1967, p. 130–137.

Cercetări privind insecticidul Dursban. Absorbţia şi transferul [^{36}Cl] Dursbanului şi [^{14}C] Dursbanului. S-au studiat absorbţia şi transmutarea [^{36}Cl] Dursban-ului şi [^{14}C] Dursban-ului de către frunzele şi boabele plantelor. Acestea sînt produse epuizate de tipul 3,5,6-tricloro-2-piridinol. Atît rădăcinile cît şi frunzele absorb ambele produse în cantitate neînsemnată, numai un procent mic de radioactivitate (1 la 2%) este transferată în plantă. (În tratamentul prin stropire foliară, majoritatea radioactivităţii se pierde datorită volatilizării prin frunze.) Se arată modul de preparare a substanţelor marcate, precum şi metodologia aplicată.

Fischer, S. F., J. Agr. Food Chem., **15**, nr. 1, ian.-febr. 1967, p. 127–131.

Aplicarea ierbicidelor în culturile de trifoi

Bogdanov, N. M., Korelev, L. I. şi Staroselskii, Ia. Iu., Him. Selsk. Hoz., **5**, nr. 3, mart. 1967, p. 40–42.

Toxicitatea metilnitrofosului pentru păduchii ţestoşi

Golubeva, Z. Z. şi Popov, P. V., Him. Selsk. Hoz., **5**, nr. 3, mart. 1967, p. 23–24.

***o*-Pentaclorfenildiclortiofosfatul şi derivaţii săi amidici**

Iarmuhametova, D. H. şi Ceplanova, I. V., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 3, mart. 1967, p. 602–606.

INSECTICIDE

Emulsiile ca purtători ai pesticidelor. Se analizează factorii care determină realizarea unor emulsii pentru împrăştierea pesticidelor în agricultură, insistîndu-se asupra dizolvanţilor folosiţi pentru emulsii foarte diluate, asupra factorilor care influenţează depunerea selectivă a fazei disperse, asupra procesului de evaporare a emulsiilor, precum şi asupra factorilor care influenţează forma depozitelor uscate rezultate după evaporarea emulsiilor.

În final se dau o serie de indicaţii practice cu privire la prepararea emulsiilor de DDT şi a altor produse active, în vederea obţinerii unor rezultate cît mai bune la aplicarea lor.

Hartley, G. S., Chem. Ind. (London), nr. 14, apr. 1967, p. 575–580.

Îmunitatea insectelor. Creşterea imunităţii insectelor faţă de diverse pesticide de la 40 în 1957 la 170 în prezent — ceea ce reprezintă aproximativ jumătate din produsele de acest tip folosite în agricultură — a constituit cea mai mare piedică în lupta chimică dintre om şi insecte.

Se prezintă diversele condiţii de aplicare asupra imunităţii, modul cum aceasta se produce şi cum poate fi combătută.

Milliman, L., Agr. Chem., **22**, nr, 2, febr. 1967, p. 24–26.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Incercări alternative cu aparatul de făcut spumă dr. Wilmsmann. Încercările cu aparatul de făcut spumă dr. Wilmsmann efectuate alternativ în diferite laboratoare au dus la rezultate pentru diverse caracteristici în marea majoritate satisfăcătoare. Deosebirile minime existente se datoresc unor erori sistematice, cauzate de două motive: neluarea în considerare a volumului de spălare la calibrarea cilindrului pentru spumă, precum şi variaţia vitezei de rotaţie a periilor.

Bock, H. şi Horten, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **93**, nr. 8, apr. 1967, p. 213–220.

Stadiul internaţional al metodelor pentru determinarea degradabilităţii biologice a detergenţilor şi posibilitatea unei uniformizări. II. Motodele de cercetare folosite pînă acum şi propunerea unei combinări de cercetare în vederea unei uniformizări internaţionale.

Heinz, H. J. şi Fischer, W. K., Fette. Seifen. Anstrichmittel, **69**, nr. 3, mart. 1967, p. 188–196.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Fracţionarea polipropilenoxidului polimerizat de clorură ferică. Prin coborîrea incrementală a temperaturii din soluţia izooctanică a polipropilenoxidului obţinut din propilenoxid-clorură ferică se separă fracţiuni. Caracterizarea acestora (viscozitate intrinsecă, temperatură de topire 48–71°C, densitate 1,018–1,051) şi compararea lor cu cele pentru polimerul obţinut cu dietilzinc indică pentru ambii polimeri o singură distribuţie de masă moleculară şi grad de izotacticitate.

Powell, E., Polymer, **8**, nr. 4, apr. 1967, p. 211–216.

Polimerizarea eterilor vinilalchilici în prezența complexului acid sulfuric-sulfat de aluminiu. Eterii vinilalchilici (alchil, etil, *n*-propil, izopropil, izobutil) sînt polimerizați la 20°C în *n*-heptan, în prezența catalizatorului acid sulfuric-sulfat de aluminiu. Se obțin, cu randamente 80–97%, dimeri cu mase moleculare 400 000–5 000 000, cu stereoregularitate avansată.

Alimov, A. P. și Homutov, A. M., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 3, mart. 1967, p. 667–670.

Polimeri cristalini reticulați. Au fost sintetizați dimetacrilați ai oligotetrametilenglicolului cu structura generală $CH_2=C(CH_3)COO[(CH_2)_4O]_nCOC(CH_3)=CH_2$ cu mase moleculare de la 500 la 15 300. Polimerizarea lor în prezența 1% peroxid de benzoil în condiții adiabatice (oligomeri pînă la 2 300) sau în trepte duce la formarea de polimeri insolubili reticulați, cu consistență depinzînd de masa moleculară. Studiul termomecanic și roentgenografic indică caracterul lor cristalin.

Matveeva, N. G., Pankova, E. S. și Selskaia, O. G., Dokl. Akad. Nauk SSSR, nr. 3, mart. 1967, p. 364–366.

Unele observații ale originii chemiluminiscenței slabe în timpul oxidării polimerului. În scopul de a corela multe dintre rezultatele obținute la oxidarea polipropilenei, s-a stabilit că intensitatea chemiluminiscenței I observate în timpul oxidării polimerului este funcție de concentrația hidroperoxidului:

$$I = \alpha [RO_2H]$$

De Kock și Hol au arătat că luminiscența care apare în timpul oxidării polipropilenei cu oxigen poate fi interpretată ca o fosforescență a produselor de reacție care conțin grupa carbonil.

Datele cinetice obținute pot fi explicate considerînd că intensitatea chemiluminiscenței este funcție de $[RO_2H]$.

Reich, L. și Stivala, S. S., Makromol. Chem., **103**, apr. 1967, p. 74–82.

Formarea rețelei tridimensionale la copolimerizarea stirenului cu divinilbenzen. S-a studiat capacitatea de mărire la echilibru în toluen a copolimerului tridimensional al stirenului cu 2–30% divinilbenzen în funcție de gradul de polimerizare și de gradul de reticulare a legăturilor. S-a stabilit teoretic o formulă de calcul, care a dus la date apropiate de cele stabilite experimental.

Dušek, K., Collection Czech. Chem. Commun., **32**, nr. 3, mart. 1967, p. 1 182–1 189.

Relaxarea viscoelastică a cauciucurilor vulcanizate extensibile. S-a măsurat relaxarea izotermă la 30°C a tensiunii vulcanizatelor de cauciuc natural, de polibutadienă și a unui copolimer de butadienă-stirolen, într-un domeniu larg de alungire și în condiții care permit apropierea de starea de echilibru, fără a se influența apreciabil cristalizarea sau îmbătrînirea. Printre numeroșii factori susceptibili de a accelera cinetica de relaxare, cel mai eficace este gradul de reticulare, deși natura polimerului ca și a sistemelor de vulcanizare are, de asemenea, un anumit rol.

Thirion, P. și Chasset, R., Chim. Ind. (Paris), **97**, nr. 5, mart. 1967, p. 617–626.

Inhibarea polimerizării monomerilor din seria acrilică

Boguslavskaia, L. S., Him. Prom., **43**, nr. 3, mart. 1967, p. 17–23.

Sinteza și cercetarea poliacrilonitrilului colorat

Arhipțev, V. M., Bîkov, A. N. și Borodkin, V. F., Him. Volokna, nr. 2, 1967, p. 13–16.

MATERIALE PLASTICE ȘI FIBRE SINTETICE

Polimerizarea alcalină a 6-caprolactamei. Polimerizarea metilcaprolactamei și copolimerizarea acesteia cu caprolactama. S-a determinat echilibrul monomer-polimer și monomer-copolimer la temperaturi cuprinse între 150 și 250°C. Polimerizarea ε-metilcaprolactamei este de aproape două ori mai mică decît a caprolactamei, căldura de polimerizare fiind de 4 kcal/mol. În domeniul de temperatură cercetat compoziția copolimerului este proporțională cu raportul inițial al componenților.

Čefelín, P. Frydrychová. A., Schmidt și Šebenda, J., Collection Czech. Chem. Commun., **32**, nr. 3, mart. 1967, p. 1 006–1 018.

Depolimerizarea deșeurilor policaprolactamei pînă la 6-caprolactamă monomer. A fost pus la punct la scară de laborator și apoi în pilot un procedeu care permite depolimerizarea deșeurilor industriale ale policaprolactamei cu ajutorul aburului supraîncălzit la 400°C, la o temperatură de lucru în reactor de 280–290°C și folosind drept catalizator acidul boric. În urma depolimerizării se obține 6-caprolactamă monomer. Folosirea acidului boric este mai avantajoasă din punct de vedere economic și tehnologic decît a catalizatorilor alcalini și a acidului fosforic, deoarece acidul boric mărește viteza de reacție și are o acțiune corosivă mai redusă decît alți catalizatori.

Mikula, F., și Petru, K., Chem. Prûmysl., **17/42**, nr. 3, mart. 1967, p. 132–137.

Determinarea rezistenței polimerilor hidrofili prin metoda penetrației. Pentru determinarea rezistenței în timp a polimerilor hidrofili pe bază de metacrilat de polietilenglicol, a fost pusă la punct o metodă bazată pe metoda penetrației. Principiul metodei constă în determinarea timpului necesar pentru distrugerea probei cu ajutorul unui ac, acționat de o forță constantă. Metoda permite efectuarea determinărilor pe cantități mici de probe și s-a dovedit destul de sensibilă la variații mici ale gradului de polimerizare.

Raab, M. și Janaček, J., Chem. Listy, **61**, nr. 3, mart. 1967, p. 386–390.

Influența agenților antioxidanți asupra grefării monomerilor vinilici la fibrele de polietilenă supuse efectului radiațiilor γ

Kostrov, Iu. A. și Konkin, A. A., Him. Volokna, nr. 2, 1967, p. 19–22.

Obținerea fibrelor pe bază de alcool polivinilic cu conținut de siliciu

Podlesskaia, N. K., Volf, L. A., Meos, A. I. și Orlov, N. F. Him. Volokna, nr. 2, 1967, p. 22–25.

CHIMIE ANALITICĂ

Metode de analiză a detergenților neionici. Se prezintă o descriere a detergenților cu catenă etilenoxidică în ceea ce privește legăturile chimice, precum și modul de determinare cromatografică a compușilor hidrofobi și hidrofili, metodele clasice de analiză (distilare, recristalizare, punct de topire), nefiind suficiente pentru identificarea unor asemenea detergenți.

Sosath, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **93**, nr. 5, mart. 1967, p. 123–127.

Cromatografia de gaze a produselor de adiție a oxidului de etilenă. Produsele de adiție a oxidului de etilenă la alcooli grași și alchilfenoli sînt cele mai importante substanțe din clasa agenților tensioactivi neionogeni. Deși în literatura de specialitate sînt indicate cîteva metode de cromatografie în fază gazoasă a unor produse de adiție a oxidului de etilenă ele, practic nu pot fi aplicate la produsele comerciale, datorită complexității compoziției acestora.

Mergîndu-se totuși pe ideea aplicării cromatografiei de gaze la separarea produselor de adiție a oxidului de etilenă cu alcooli grași sau alchilfenoli, s-a urmărit în primul rînd găsirea unei faze staționare stabilite peste 350°C. Rezultate bune au dat coloanele de Apiezon silanizate scurt (20 sau 30 cm), cu care primii membri din seriile aducților de oxid de etilenă au fost determinate cantitativ. Cu ajutorul unor coloane mai lungi

(1 m) s-a reuşit chiar identificarea, fără o prealabilă scindare a eterului, a substanţelor de bază din aducţie de oxid de etilenă, de exemplu amestecul de alcooli graşi sau a tipului şi lungimii grupei alchil în cazul produselor de adiţie a oxidului de etilenă la alchilfenoli.

Pollenberg, J., Fette. Seifen. Anstrichmittel, nr. 3, mart. 1967, p. 179–181.

Dependenţa omologă a indicilor de retenţie ai aminelor *n*-alifatice primare la analiza cromatografică de gaze. Se dau indici de retenţie pentru aminele *n*-alifatice primare de la metilamină la heptilamină în coloane conţinînd substanţe tensioactive « Novator » ca adsorbant şi ulei de vaselină, tristearină, TV-80, polietilenglicol 1000 ca faze staţionare. Indicii de retenţie variază liniar cu numărul de atomi de carbon ai aminelor pentru fazele staţionare considerate.

Golovina, R. V., Mironov, G. A. şi Juravleva, N. L., Izv. Akad. Nauk., Ser. Him., nr. 3, mart. 1967, p. 492–495.

Studiul prin cromatografie de gaze şi spectrometrie de masă al derivaţilor trimetilsililici ai vitaminei B_6. Numeroase încercări de analiză prin cromatografie de gaze a piridoxinei (vitamina B_6) şi clorhidratului de piridoxină nu au dus la rezultate mulţumitoare. Analiza poate fi însă realizată, repede şi simplu, prin transformarea piridoxinei şi piridoxalului în derivaţii trimetilsililici corespunzători. Sililarea decurge rapid şi cantitativ, piridoxalul reacţionînd în forma sa semiacetalică. În vederea stabilirii structurilor şi a gradului de sililare a derivaţilor piridoxinei, se studiază şi se discută spectrele de masă ale acestora.

Richter, W., Vecchi, M., Vetter, R. W. şi Walther, W., Helv. Chim. Acta, **50**, nr. 2, 10 mart. 1967, p. 364–376.

Extragerea şi determinarea spectrofotometrică a vanadiului (V) cu 8-hidroxichinolină. La aciditate 0,05 m în acid sulfuric sau acid fosforic, vanadiul (V) este extras din soluţie apoasă cu oximă 0,1 m în benzen. Prezenţa *n*-butanolului şi a altor alcooli are un efect sinergetic, extracţia fiind cantitativă la un exces de 6 ori de reactiv. Interferenţa fierului (III) la determinarea spectrofotometrică este îndepărtată cu pirofosfat. Legea lui Beer este valabilă pînă la 14,0 μ g/cm^3, iar sensibilitatea 0,008 μg/cm^2 la 390 μm.

Kurmaiah, N., Satyanarayana, D. şi Rao, V. P. R., Talanta, **14**, apr. 1967, p. 495–503.

Metodă chimică prin adsorbţie pentru determinarea bidrogenului sulfurat şi a bioxidului de sulf în amestecuri de gaze. A fost elaborată o metodă rapidă pentru identificarea prezenţei H_2S şi SO_2 în amestecuri de gaze. Metoda permite să se aprecieze cu aproximaţie raportul dintre conţinuturile fiecăruia. Se foloseşte silicagel îmbibat cu o soluţie de 1% acetat de plumb sau 1% acetat de cupru. Acest din urmă adsorbant poate fi utilizat pentru determinarea conţinutului de SO_2 sau a amestecurilor acestuia cu H_2S în amestecuri gazoase. Pentru determinarea separată a H_2S sau SO_2 sau pentru analiza acestora în amestec se construiesc curbe de etalonare pe bază de amestecuri artificiale, special preparate în acest scop.

Reaşenţeva, M. A. şi Afanasieva, Iu. A., Him. Tehnol. Topliv i Masel, **12**, nr. 3, mart. 1967, p. 61–63.

Folosirea neocuproinei pentru determinarea cuprului în aluminiu. Una dintre cele mai importante impurităţi prezente în aluminiu rafinat o constituie, alături de fier şi siliciu, cuprul, al cărui conţinut este limitat (în funcţie de calitatea aluminiului) între 0,001 şi 0,01 % Cu. În vederea controlului producţiei finite a uzinelor de aluminiu a fost pusă la punct o nouă metodă analitică, bazată pe complexarea cuprului cu 2,9-dimetil-1,10-fenantrolină (neocuproină), un reactiv specific pentru cupru, urmată de fotometrare. Metoda permite determinarea unor cantităţi de 0,0005–0,005% Cu.

Ştefan, A. şi Turkiewicz, E., Rudy Metale Niezelazne, **12**, nr. 2, febr. 1967, p. 76–78.

Precipitarea şi coprecipitarea în prezenţă de EDTA. Coprecipitarea calciului cu sulfatul de stronţiu. S-au stabilit experimental condiţiile de separare a stronţiului şi calciului prin precipitarea sulfaţilor cu EDTA în prezenţa macro- şi microcantităţilor de calciu. Coprecipitarea calciului se datoreşte în mare măsură reţinerii mecanice a acestuia şi numai în mică măsură adsorbţiei de către $SrSO_4$.

Beneš, J. şi Vobecký, M., Collection Czech. Chem. Commun., **32**, nr. 3, mart. 1967, p. 1 269–1 273.

Analiza cantitativă a reactivilor organolitici

Eppley, R. L., Dixon, J. A., J. Organometal Chem. **8**, nr. 1, apr. 1967, p. 176–178.

Automatizarea analizelor în laboratoarele şi uzinele industriei petroliere

Kienitz, H. şi Kaiser, R., Erdöl Kohle, **20**, nr. 3, mart. 1967, p. 209–216.

CHIMIE BIOLOGICĂ

Distribuţia intracelulară a fierului şi proteinelor în ţesutul plantelor de roşii. S-a studiat concentraţia în fier şi în proteine, precum şi activitatea catalitică a metalului în frunze, tulpine şi ţesutul roşu al plantelor de roşii. Fierul se acumulează timpuriu în ţesuturi şi în cantitate maximă în ţesuturile roşii. Conţinutul de fier din frunze poate fi corelat cu cel de clorofilă, dar nu acelaşi lucru se poate spune de activitatea catalitică.

Se descriu metoda de lucru, precum şi modul de determinare a fierului, proteinelor şi activităţii catalitice.

Murphy, J. J. şi Maier, H. R., J. Agr. Food Chem., **15**, nr. 1, ian.-febr. 1967, p. 113–117.

Formarea aminoacizilor şi a precursorilor lor din compuşi simpli prin sinteză la temperatură înaltă

Taube, M., Zdrojewski, S., Samochoda, K. şi Jezierska, K., Angew. Chem., Internat. Edit., **6**, nr. 3, mart. 1967, p. 247.

DIVERSE

Caracteristicile filmelor metalice preparate prin evaporare în vid înaintat. Se determină influenţa grosimii filmului, a vitezei de condensare şi a temperaturii pereţilor asupra suprafeţei filmelor metalice evaporate.

Proporţionalitatea dintre suprafaţă şi grosimea filmelor s-a observat numai în cazul cînd această grosime este mai mare decît o valoare minimă care depinde de temperatura de condensare. Suprafaţa specifică a filmelor de nichel, molibden şi reniu nu este influenţată de viteza de condensare în jurul a 10^{17} atomi. cm^{-2} mm^{-1}. Chemosorbţia hidrogenului sau a metanului la o temperatură inferioară celei de 200°C nu modifică suprafaţa filmelor de molibden.

Se propun două modele de creştere a filmelor.

Delaunois, Y., Frennet, A., Lienard, G., J. Chim. Phys. **64**, nr. 3, mart. 1967, p. 572–581.

Introducerea în teoria grupurilor pentru chimişti. Se definesc noţiunile fundamentale din teoria grupurilor de simetrie. Se dau numeroase exemple de grupuri de simetrie legate de unii compuşi chimici şi se discută operaţiile de simetrie caracteristice. Se arată că proprietăţile de simetrie ale compuşilor chimici au un rol important în chimia cuantică şi în spectroscopia moleculară.

White, J. E., J. Chem. Educ., **44**, nr. 3, mart. 1967, p. 128–135.

Problemele organizatorice ale activităţii industriale de cercetare ştiinţifică, de dezvoltare şi de introducere practică a rezultatelor cercetărilor

Laidler, K., Przem. Chem., **46**, nr. 3, mart. 1967, p. 121–124.

Măsuri pentru determinarea şi combaterea electricităţii statice în instalaţii

Eichel, F. G., Chem. Eng., **74**, nr. 6, mart. 1967, p. 153–167.

Informații economice

Cel de-al V-lea plan cincinal al R. P. Bulgaria, se caracterizează printr-o dezvoltare impetuoasă a industriei chimice și în mod special a sintezei organice. La sfîrșitul acestui cincinal, adică în anul 1970, ritmul de dezvoltare a acesteia va fi de două ori mai mare decît în cel de-al IV-lea cincinal, adică cu peste 28%, ceea ce reprezintă foarte mult dacă se are în vedere că pe întreaga industrie creșterea este de 12%.
O dezvoltare la fel de rapidă o cunoaște și industria de îngrășăminte și cea a produselor chimice destinate agriculturii în mod special acelea folosite la combaterea bolilor plantelor și a dăunătorilor.
Producția de substanță activă va fi: 775 000 t îngrășăminte cu azot, 432 000 t îngrășăminte cu fosfor și 66 000 t îngrășăminte cu potasiu.
Pentru atingerea acestor capacități se vor construi două mari combinate, unul lîngă Vrasta, și altul în apropiere de Varna.
Combinatul petrochimic de la Burgas va deveni unul dintre șantierele cele mai importante ale cincinalului, care va permite prelucrarea a 5 mil. t de petrol brut pe an.
La sfîrșitul anului 1969 va intra în funcțiune un al doilea combinat petrochimic lîngă Plevna, care va prelucra 1 mil. t petrol brut de calitate superioară, în vederea obținerii benzinei auto și pentru avioane, lubrifianți, carburanți diesel și altele.
În această perioadă, pentru industria fibrelor sintetice se vor construi patru întreprinderi mari, și anume: un combinat de poliesteri în apropiere de Iambol, al cărui utilaj va fi furnizat de firmele Krupp și Lurgi, o uzină de fibre poliacrilice în apropiere de Burgas cu instalații de la «Union Chimique Belge», o uzină de fibre poliamidice lîngă Vidin, cu utilaj din Uniunea Sovietică și R. F. a Germaniei și un combinat de fibre artificiale lîngă Svichtov ale cărei instalații vor fi livrate de Uniunea Sovietică și diferite alte firme din Europa Occidentală. La sfîrșitul anului 1970, aceste patru întreprinderi vor avea o capacitate de producție de 70 000 t fibre sintetice și 120 000 t materiale plastice și rășini sintetice.

★

Dezvoltarea fabricării îngrășămintelor minerale în R. P. Polonă în ultimii 20 de ani a depășit cu mult dezvoltarea industriei chimice, investițiile în această ramură fiind în 1949–1964 de 11 000 mil zloți. În anul 1964, industria poloneză a produs 1 444 000 t îngrășăminte cu azot (358 000 t N) și 1 643 000 t îngrășăminte fosfatice (316 000 t P_2O_5). Consumul de îngrășăminte a crescut astfel în 1964 față de 1939 de la 1,3 kg N/hectar arabil la 23 kg și de la 3,1 kg P_2O_5/hectar arabil la 17,8 kg.
În urma investițiilor care se vor efectua în perioada 1966–1970, producția de îngrășăminte va atinge 2 725 000 t, din care 1 mil. t N, 700 000 t P_2O_5 și 1 025 000 t K_2O.

★

În Anglia, în curînd vor intra în funcțiune două fabrici de acetilenă care aplică procedeul Wulff, fiecare avînd o capacitate de 30 000 t anual. Etilena rezultată ca subprodus va fi folosită la fabrica din Maydoron la obținerea diclorurii de etilenă, iar cea de la Barry la fabricarea clorurii de vinil. O altă firmă a anunțat, de asemenea, utilizarea aceluiași procedeu la o nouă uzină în curs de construcție la Hull.

★

În anul 1965 investițiile în industria chimică în Republica Federală a Germaniei au fost de 3 800 mil. DM, cu 1 mil. mai mult decît în 1964, reprezentînd 15% din investițiile pe întreaga industrie. Se dezvoltă cu precădere fabricarea fibrelor sintetice, materialelor plastice, produselor farmaceutice.

În Anglia, la Kirkly este în curs de construcție o instalație care urmează a produce la sfîrșitul anului 1967 fosfat mono- și diamoniacal de puritate avansată. Producția de 10 000 t/an va fi utilizată la fabricarea tuburilor fluorescente, pentru ignifugarea lemnului, a textilelor, ca frite la obținerea emailurilor, la tratarea apelor reziduale și drept catalizator la obținerea unor rășini.

★

În Elveția, la Kaisten, a început construcția unui mare combinat chimic care va costa 8,26 mil. lire sterline. Prima instalație care va intra în funcțiune va produce produse pentru protecția plantelor.

★

În cadrul unui acord comercial japono-argentinian, două mari firme din Japonia vor construi în Argentina două mari combinate de îngrășăminte. Aici se vor produce în fiecare instalație 300 t/zi amoniac și 260 t/zi uree.

★

Uniunea Sovietică va construi în R.D.G. o unitate industrială, care va produce anual 400 000 t sodă grea și 100 000 t clor și este planificată să intre în funcțiune în 1968–1969.

★

O firmă americană construiește în Nigeria, la Port Harcourt, două fabrici de medicamente care costă 8,5 mil. dolari: una este destinată sintezei, iar cealaltă ambalării produselor.

★

Firma Dorr-Oliver construiește în R. P. Polonă, la Politz, o fabrică de îngrășăminte complexe de tipul 18-46-0, cu o capacitate de 470 000 t/an. Secția de acid fosforic prevăzută cu un singur sistem de concentrare în două trepte va alimenta cele două linii identice de îngrășăminte.

★

Producția de fungicide a Franței se va dezvolta prin construirea la Port-de-Bouc a două instalații care vor produce Captan și Phaltan.

★

În Chile, la Maipu, se construiește o instalație industrială care va produce anual 2 400 t fibre poliesterice. Fabrica este prevăzută a se dezvolta, în viitor urmînd a se obține și medicamente.

★

La Puertollano, se construiește o instalație de amoniac care va produce 600 t/zi. Acesta va fi folosit în întregime la fabricarea îngrășămintelor complexe. Fabrica va costa 50 mil. DM (4,5 mil. lire sterline) și va intra în funcțiune în decurs de un an.

★

În Japonia producția de polietilenă a fost în anul 1966 de 2 mil. t, marcînd o creștere de 24,3% față de anul 1965. Cu această producție Japonia ocupă locul trei pe plan mondial, după S.U.A. (circa 6 mil. t) și R. F. a Germaniei (2,2 mil. t) și se prevede ca pînă în anul 1970 să treacă pe locul doi.

★

Firma engleză Vickers-Zimmer construiește în R.D.G. o instalație pentru fabricarea 1,4-cis-polibutadienei după procedeul Japan Synthetic Rubber Co. Deși în Japonia există numeroase instalații de acest fel, ea constituie totuși prima fabrică care urmează a fi construită într-o țară străină

CĂRȚI NOI

ROLF STROHECKER ȘI HEINZ M. HENNING:

(Metode pentru analiza vitaminelor), (Vitamin Assay — Tested Methods (traducere din limba germană) Verlag Chemie Gmb H — Weinheim, 360 p., 42 fig. și 8 fotografii în culori, format 245×170 mm. În anul 1965, în «Verlag Chemie, GmbH — Weinheim — Bergstr. R.F.G.», a apărut monografia: «VITAMIN ASSAY — Tested Methods», traducerea în limba engleză a tratatului german redactat de Rolf Strohecker și Heinz M. Henning.
Lucrarea cuprinde 14 capitole privitoare la metodele de analiză pentru vitamina A, β-caroten, vitaminele B_1, B_2, B_6 și B_{12}, biotină, acid folic, acid nicotinic, acid *D*-pantotenic și Pantenol, vitamina C, vitaminele D_3 și D_2, vitamina E, vitamina K, vitamina P (rutin).
Metodele se referă la forme variate în care se pot găsi aceste vitamine: preparate farmaceutice, alimente, furaje, etc.
Sînt descrise metode chimice și fizico-chimice: titrimetrice, fluorometrice, polarografice, cromatografice, inclusiv tehnici pe strat subțire.
Metodele propuse sînt detaliat descrise; se discută factorii care interferă în metodele respective, căile de creștere a sensibilității lor, sursele de erori și limitele lor.
Sînt discutate pe larg și metodele microbiologice: factorii care intervin în alegerea organismelor test, sursele pentru aceste organisme test, prepararea mediilor de cultură, păstrarea organismelor test.
Ca o noutate sînt recomandate tehnicile cromatografice pe strat subțire pentru separarea vitaminelor, ca metodă de purificare și pentru determinarea cantitativă.
Metoda cromatografică pe strat subțire prezintă o serie de avantaje față de celelalte metode cromatografice, ca: simplitatea aparaturii, rapiditate, sensibilitate mare etc. și posibilități de detectare a vitaminelor din amestecuri complexe și din produse naturale.
Lucrarea este bogat ilustrată cu figuri, reprezentînd aparatura folosită în unele faze ale determinării vitaminelor, diferite diagrame, precum și diverse cromatograme pe strat subțire.
Monografia cuprinde o anexă cu compoziția și prepararea mediilor test folosite în determinările microbiologice.
Pe lîngă trimiterile bibliografice existente la fiecare capitol în parte, care reprezintă o documentare amplă și adusă la zi, lucrarea mai conține indicații de tratate consultate referitoare la vitaminele discutate.
Cartea se adresează analiștilor din industria de medicamente, industria alimentară și laboratoarele medicale și poate fi recomandată drept un manual pentru toți aceia care se ocupă de determinări de vitamine din orice domeniu.

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

Extinderea Combinatului petrochimic — Ploiești

Planurile de extindere a Combinatului petrochimic — Ploiești prevăd construirea în actualul cincinal a trei fabrici: de fenol și acetonă și dimetiltereftalat, unități care vor produce substanțe cu o mare diversitate de întrebuințări în industria chimică. Materia primă o formează benzenul și propilena. Tot aici a început extinderea fabricii de anhidridă ftalică prin care se va dubla capacitatea actuală de producție.

Capacități noi de producție

În întreprinderile chimice din Regiunea Banat se construiesc noi capacități de producție ale căror procese tehnologice au un înalt grad de mecanizare și automatizare. La distileria chimică « Margina » — Făget, de pildă, se află în construcție o secție modernă destinată producției de solvenți organici (acetat de butil și acetat de etil). Noua secție, care va fi înzestrată cu utilaje perfecționate și instalații de reglare și control sistematic al parametrilor tehnolgici, va avea o productivitate mai mare decît cea veche. Într-un stadiu avansat se află construcția secției de nitrolacuri și nitrodiluanți de la fabrica « Azur » din Timișoara. Prevăzută cu mașini și utilaje de înaltă tehnicitate, noua secție va produce însemnate cantități de nitrolacuri și nitrodiluanți.

Valorificarea integrală a materiei prime

La fabrica de tananți « Argeșul » — Pitești s-au luat măsuri menite să ducă la valorificarea integrală, cu maximum de eficacitate, a materialului lemnos. Epuizatul de stejar rezultat de la fabricarea taninului va fi valorificat într-o instalație de furfurol, a cărei construcție va începe în acest an. Astfel va exista posibilitatea creșterii rentabilității fabricii cu peste 15%, sporirea productivității muncii cu 30% și obținerea anuală a 10 mil. lei beneficii. Furfurolul este solicitat în industria petrolului — la rafinarea uleiurilor și a motorinei —, precum și în industria chimică — la fabricarea diverselor rășini sintetice. Realizarea acestei instalații la fabrica « Argeșul « va elimina complet importul de furfurol.
Reziduul de la fabricarea furfurolului — celolignina — va fi utilizat drept combustibil de ardere la centrală termoelectrică.

Cercetarea în sprijinul producției

La Uzina de alumină — Oradea se manifestă un interes deosebit pentru ridicarea nivelului producției. La secția de măcinare, care constituie prima fază în procesul tehnologic, s-a efectuat schimbarea circuitelor măcinare-clasare, realizîndu-se în felul acesta o distribuire corectă a materialelor de recirculare. Rezolvarea acestei probleme a permis, în final, mărirea capacității instalației cu 19%, față de proiect. În plus a fost redus consumul specific de bile și căptușeli metalice cu circa 30%.
În uzină s-au efectuat cercetări pentru înlocuirea oțelurilor din care erau confecționate dispozitivele prevăzute la bateriile de autoclave pentru reglarea parametrilor tehnologici la secția de leșiere. Au fost realizate dispozitive de reglare confecționate din carbură de wolfram sinterizat, care au dat rezultate foarte bune.
De asemenea, în urma cercetărilor efectuate, anul acesta s-a trecut la utilizarea pe scară industrială a mineralizatorilor în procesul de calcinare a hidratului de aluminiu, în vederea obținerii unui produs cu calități fizice superioare, conform cu cerințele beneficiarilor. În același timp, la laboratorul uzinal s-au întreprins cercetări privind valorificarea complexă a bauxitei. S-a studiat tehnologia pentru valorificarea vanadiului și galiului din soluțiile de fabricare a aluminei, obținîndu-se galiu metalic și pentoxid de vanadiu cu peste 90% puritate.

Valorificarea șlamului de alumină

La uzina chimică « Transilvania » din Oradea, pe baza studiilor efectuate, s-a pus în funcțiune o instalație semiindustrială pentru fabricarea oxidului roșu din șlamul rezultat din procesul tehnologic al aluminei. Această tehnologie va sta la baza dezvoltării unei secții cu o capacitate de 300 t oxid roșu, utilizat în vopsele de ulei, clei, la zugrăveli, în rășini sintetice, protecții anticorosive.

În cadrul uzinei se prevede fabricarea pigmenților: galben de crom, galben de fier, verde de crom, albastru de Paris, tetraoxicromat de zinc, silicromat bazic de plumb, în cantități sporite și de calitate superioară.

Pe linia perfecționării organizării producției și a muncii

La Combinatul de îngrășăminte cu azot-Piatra Neamț, se desfășoară o acțiune susținută de perfecționare a organizării științifice a producției. La fabrica de acid azotic, de exemplu, în urma unor studii și experimentări se realizează o producție, pe aceleași utilaje, mai mare cu 15% ca în proiect, iar la productivitatea muncii s-a obținut o creștere mai mare cu 12%. Această acțiune s-a concretizat în creșterea producției de azotat de amoniu, ceea ce va face ca pînă la sfîrșitul anului să se obțină cu circa 20 000 t mai mult azotat de amoniu decît în anul trecut.
O altă acțiune importantă a comisiei de organizare științifică a producției este studiul îmbunătățirii fabricării ureei. Ca urmare, s-a obținut, experimental, uree neaglomerabilă și se urmărește transformarea integrală a produsului fie în îngrășămînt lichid concentrat, fie sub formă de alte produse rentabile ca, de exemplu, melamină.

Mineralizator pentru calcinarea aluminei

Perfecționarea procesului tehnologic, în vederea obținerii unei alumine de calitate superioară, stă în atenția secției de cercetări a Uzinei de alumină — Oradea. Ca urmare a unor cercetări începute anul trecut, la care au colaborat și unele instituții departamentale de cercetare științifică, s-a reușit folosirea cu succes a mineralizatorilor în calcinarea aluminei. Succesele obținute au avut drept rezultat introducerea din 1967 a noii metode în producție. În prezent alumina are un unghi de taluz ridicat și o conductibilitate termică mai redusă. Utilizată în procesul tehnologic de fabricare a aluminiului, alumina îmbunătățită creează posibilitatea reducerii consumului de energie electrică prin atenuarea pierderilor de căldură și o micșorare a consumului specific, datorită reducerii pierderilor rezultate din prăfuire.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacția: București, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere — Sectorul publicațiilor tehnice telefon 22.22.20, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

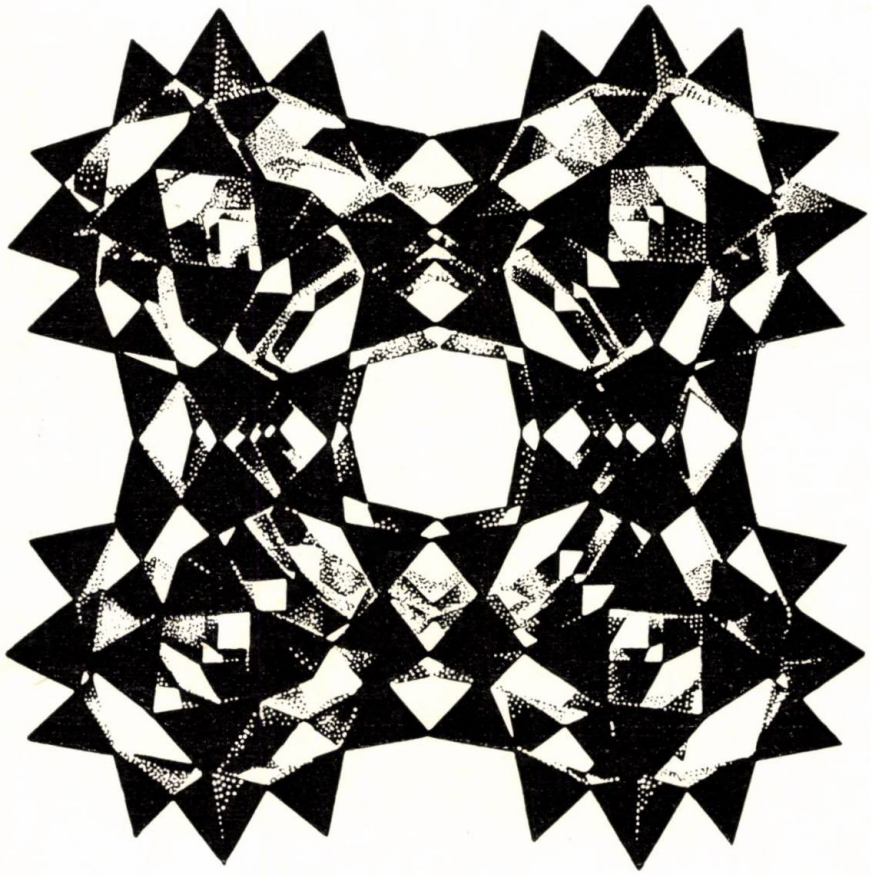
Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București. Index 43404

MŰSZAKI KÖNYVTÁRAK DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONTJA 1983

AGENDA MANIFESTĂRILOR INTERNAȚIONALE DE CHIMIE SEPTEMBRIE — DECEMBRIE 1967

Data	Tema	Localitatea	Adresa secretariatului organizator
28 aug.—1 sept.	Simpozion internațional cu privire la reacțiile oxigenului cu compuși organici.	San Francisco	Dr. T. Mill, Stanford Research Institute, Menlo Park, Cal., S.U.A.
28 aug.—2 sept.	Uniunea internațională pentru chimie pură și aplicată. Al 3-lea simpozion internațional în chimia organo-metalică.	München	Prof. E. O. Fischer Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule. München, Arcisstrasse 21, 8 München.
28 aug.—3 sept.	Uniunea internațională pentru chimie pură și aplicată: A 24-a conferință. Temele: Chimie analitică, chimie organică.	Praha	Prof. Dr. F. Cuta, P.O.B., 139, Praha 6 — Dejvice, Czechoslovakia, R.: Jan 1968, Butterworths.
30 aug.—6 sept.	Institut internațional de frigotehnică: al 12-lea Congres internațional și conferință generală.	Madrid	Ilmo, Dr. D. Manuel Estada Girauta, Director del Centro Experimental del Frio, Serrano 150, Madrid 6.
4—10 sept.	Uniunea internațională pentru chimie pură și aplicată: Al 21-lea congres. Temele: Automatizare în chimia analitică; chimie toxicologică și chimia compușilor acizilor nucleici.	Praha	Prof. Dr. F. Cuta, P.O.B. 139, Praha 6 — Dejvice, Czechoslovakia. R.: Jan 1968, Butterworths.
5—7 sept.	Asociația internațională a producătorilor de superfosfat. Adunări tehnice comune cu privire la problema îngrășămintelor în agricultură	Stressa (Italia)	J. G. M. Richards, ISMA, 121 Gloucester Place, London W. 1. R: early 1968.
10—15 sept.	Uniunea internațională pentru chimie pură și aplicată: al 9-lea congres european pentru spectroscopie moleculară.	Madrid	J. Morcilio, c/o Instituto de Chimia-Physica, Serrano, 119, Madrid, 6.
12—15 sept.	Uniunea internațională pentru chimia pură și aplicată: Simpozion internațional cu privire la progrese în termodinamică chimică și termochimie.	Heidelberg (R.F.G.)	Prof. Dr. Kl. Schäfer, Tiergartenstr., 69,Heidelberg, Germany F. R.
12—16 sept.	Uniunea internațională pentru chimie pură și aplicată: A 10-a conferință internațională în chimia de coordinație.	Tokio-Nikko (Japonia)	Prof. Y. Shibata, Chemical Society of Japan, 5—1 Chome, Kanda-Surugadai Chiyoda-ku, Tokio.
12—22 sept.	Federația internațională pentru documentare: A 33-a conferință zonală asiatică și congres internațional.	Tokio-Kyoto	Science Council of Japan, Ueno Park, Taito-ku, Tokio.
13—15 sept.	Uniunea internațională pentru chimie pură și aplicată: Colocviu internațional cu privire la compuși cu ciclu mic.	Louvain (Belgia)	Luc van Simaeys, Scharpenstraat 37 Louvain, Belgium, R: noiemb. 1967.
15—19 sept.	Federația asociațiilor europene de aerosoli: al 6-lea congres internațional și cea de-a 4-a expoziție.	Berlin	I.G.A. Haus der Chemie, Karlstr. 21, Frankfurt/Main, Germany F. R. R: 20 sept. 1967.
20—22 sept.	Simpozion internațional cu privire la fenomene de suprafață la metale.	Londra	Prof. K. S. W. Sing. c/o Dept. of Chemistry, Brunel College, Woodlands Ave, London W. 3.
20—23 sept.	Conferința internațională cu privire la folosirea izotopilor radioactivi în farmacologie.	Geneva	Prof. B. Glasson, Pavillon des izotopes, 20 boulevard d'Yvoy, 1211 Geneva 4.
25 sept.	Conferința internațională cu privire la lubrificare și uzură: principii și aplicarea lor la proiectare.	Londra	R. J. Millson, Institution of Mechanical Engineers, 1 Bindcage Walk, London S. W. 1.
26—29 sept.	Expoziție și conferință internațională « Filtech» pentru tehnologia de separare și limpezire.	Londra	Filtration Society, 1 Katharine St., Croydon Surrey, U. K.
sept.	Simpozion internațional cu privire la sinteza peptidelor.	Paris	12 rue Brancion, 75 — Paris 15.

Data	Tema	Localitatea	Adresa secretariatului organizator
sept. în prima săpt.	Uniunea internațională a laboratoarelor de încercare și cercetare pentru materiale și construcții. Simpozion pe tema: Cercetări experimentale în domeniul noilor progrese aduse de rășini sintetice, în tehnica betonului armat și zidărie.	Paris	12 rue Barancion 75 — Paris 15.
toamnă	Federația europeană pentru tehnologia chimică: Simpozion cu privire la probleme științifice și tehnice în legătură cu folosirea amoniacului lichid în industria chimică.	Nisa	Societé de Chimie Industrielle, 80 Route de Saint-Cloud, 92 Ruell-Malmaison, France.
3—4 oct.	Colocviu internațional în probleme tehnice din domeniul viscozei.	Stockholm	Dr. E. Treiber, Cellulosaindustriens Centrallaboratorium, Drottning Kristinas vag 61, Stockholm O.
3—5 oct.	Societatea științifică a inginerilor mecanici: al 4-lea congres cu privire la încercarea materialelor. Tema: Încercarea materialelor în industria siderurgică și construcții de mașini.	Budapesta	Laszlo Procki, Szabad. sag tér 17, Budapest V.
30—noiemb.— 2 dec.	Al 2-lea simpozion internațional cu privire la materiale plastice.	Bruxelles	Org. Sociétè Royale Belge des Ingénieurs et des Industriels, 3 rue Ravenstein Brussels 1.



WOLFEN ZEOSORB

Materiale sicative cu putere mare de acțiune
Agenți selectivi de absorbție

Vă invităm să ne vizitați la Tîrgul de Toamnă de la Leipzig. Standul nostru este instalat în Dresdner Hof, etaj III. Vă stăm oricînd la dispoziție cu informații amănunțite.

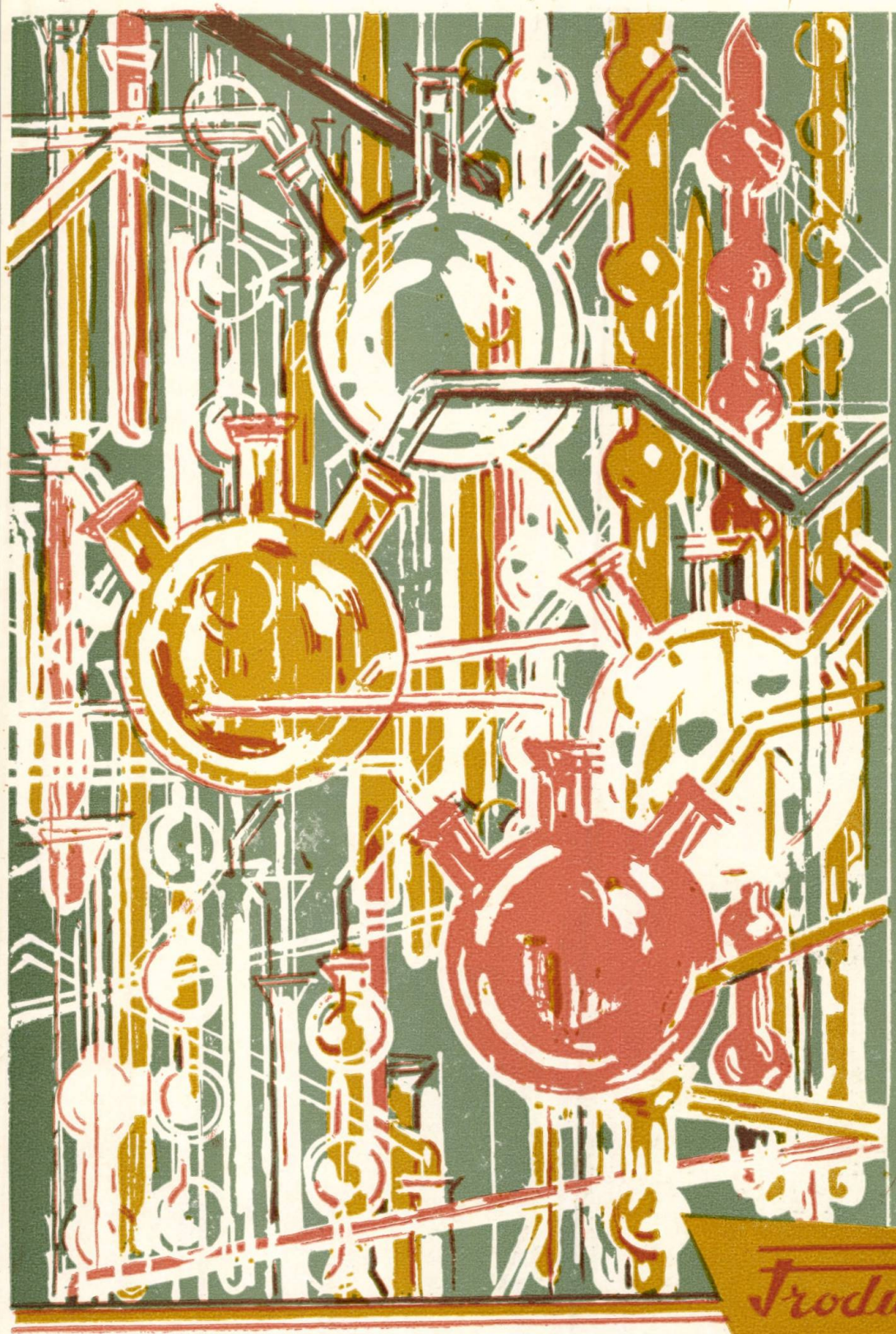
VEB
FARBENFABRIK WOLFEN
444 Wolfen 1

Informații de export
se pot obține prin:

Deutscher innen — und Aussenhandel CHEMIE, 1055 Berlin Storkower Strasse, 133

Telefon 53 07 41, Telex Berlin 011 2171 diac dd,

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

NĂVODARI

Produce

PENTRU AGRICULTURĂ:

Superfosfat pulbere
Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE:

Acid sulfuric
Acid sulfuric chimic pur
Fluosilicat de sodiu
Fluorură de sodiu
Acid fluosilicic 20%
Utilaj chimic

INDUSTRIALEXPORT

Supply :

- COMPLETE PETROLEUM REFINERIES FOR FUEL, OILS OR BOTH FUEL AND OILS;
- COMPLETE REFINERY INSTALLATIONS;
- EQUIPMENT FOR REFINERY INSTALLATIONS;
- DESIGNS, STUDIES AND RESEARCH WORKS IN THE FIELD OF PETROLEUM REFINING.

Technical assistance is granted for the construction, erection and commissioning of the installations delivered and for the training of technical staff in similar Romanian installations.

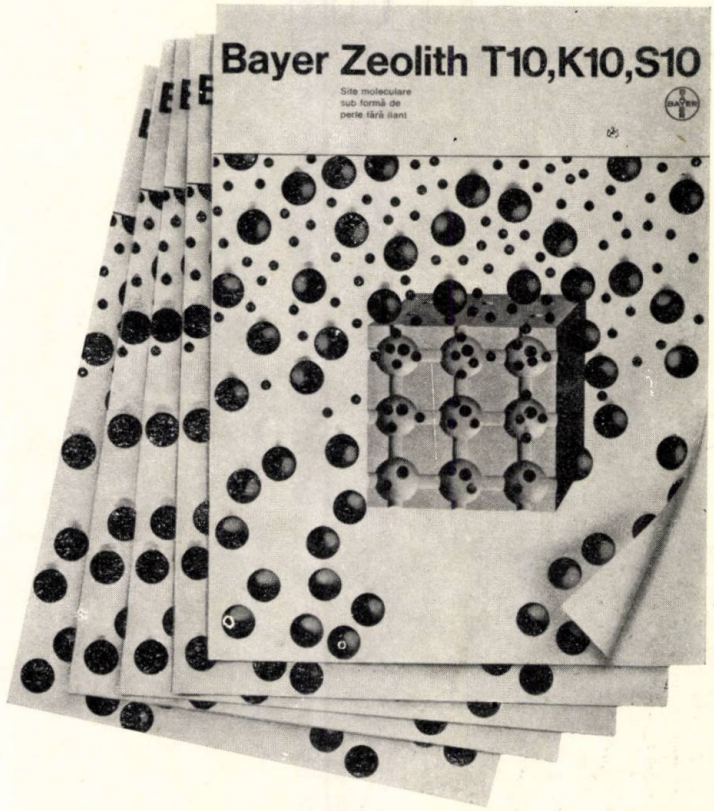
For inquiries and additional information, please write to :

INDUSTRIALEXPORT

Str. Gabriel Péri 2
Bucharest — Romania
Telephone 116 — Telex 214
Cables : «INDEXPORT»

INDUSTRIALEXPORT

ACEST PROSPECT SE OFERĂ LA CERERE GRATUIT



Bayer vă oferă zeoliți ca site moleculare sub formă de perle

Zeoliții Bayer ajută chimistului și tehnicianului la rezolvarea problemelor dificile ale procesului tehnic indiferent dacă este vorba de uscarea gazelor, de separarea impurităților sau de uscarea lichidelor pînă la un conținut cu un rest minim de apă. De asemenea, datorită efectului lor selectiv, deschid căi complet noi tehnicii de adsorbție la separarea substanțelor. Zeoliții se pot întrebuința cu succes în petrochimie: la uscarea gazelor de cracare, a olefinelor, a hidrogenului, a gazelor lichefiate și a fracțiunilor de benzină; în industria chimică: la uscarea gazelor cu puncte de condensare sub 70°C pentru uscarea dizolvanților (benzen, toluen, alcooli, esteri și cloruri ale hidrocarburilor); în tehnica gazelor de protecție: la uscarea gazelor de protecție, la prepararea gazelor de protecție fără CO, la îndepărtarea urmelor de NH din amoniac gazos obținut prin scindare; în tehnica frigului: la umplerea bateriilor uscate cu substanțe producătoare de frig, la purificarea aerului aspirat necesar pentru instalațiile de descompunere a aerului.

Încă un punct important! Zeoliții Bayer sub formă de perle sînt lipsiți de substanțe de legătură. Ei se compun numai din zeolit cristalizat.

Instrucțiuni detaliate asupra zeoliților Bayer găsiți în broșura noastră pe care o puteți cere cu cuponul anexat.

În afară de aceasta, în problemele de uscare și adsorbție, vă stau oricînd la dispoziție cu plăcere tehnicienii noștri.

Bayer, Republica Federală a Germaniei
509 Leverkusen
Zeolit România — R.S.R.
Fabricile Bayer S.A.
Vînzare de chimicale, Secția reclamă
4019 Monheim Hitdorf
Căsuța poștală 3080
Rep. Fed. Germ. — B.R.D.

bayer-zeolith

Vă rugăm trimiteți gratuit informații asupra zeolitului Bayer

Firma .....

Secția .....

pentru domnul .....

Localitatea .....

Strada .....

MAGYAR ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1983

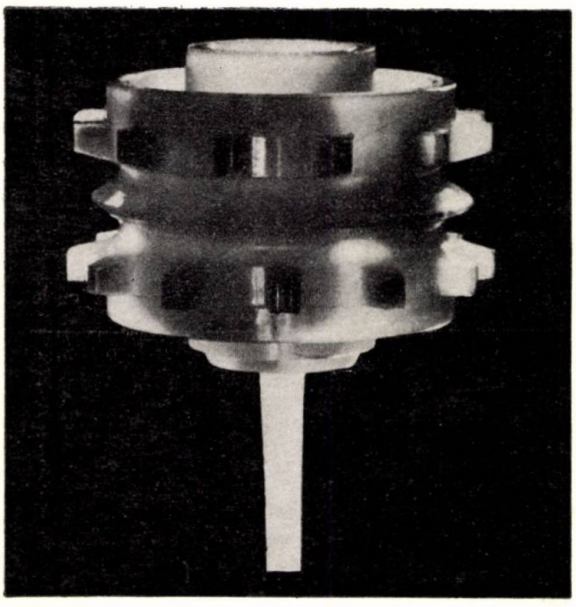
nünchritzer silikone

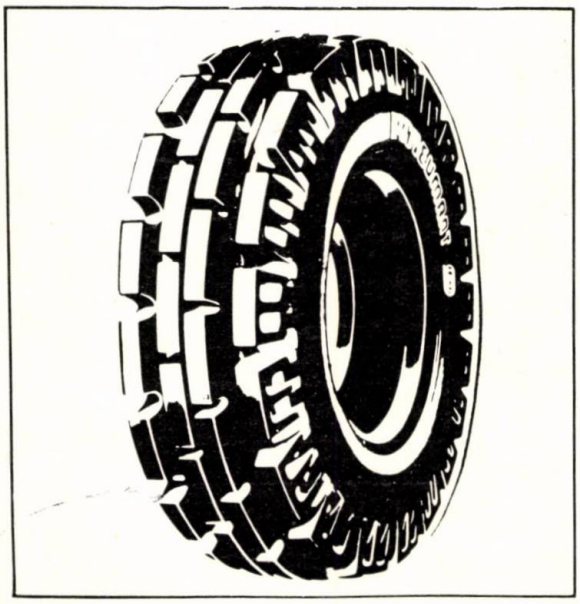
silikontrennmittel

VEB CHEMIEWERK NÜNCHRITZ

8401 Nünchritz, Kreis Riesa
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

EXPUNE LA TÎRGUL DE TOAMNĂ DE LA LEIPZIG—1967
PAVILIONUL DRESDNER ET III





SUBSTANȚE SILICONICE DE SEPARARE

O GARANȚIE PENTRU SCOATEREA IREPROȘABILĂ A PIESELOR TURNATE DIN FORME

Pentru industria de prelucrare a materialelor plastice și cauciuc livrăm în special următoarele tipuri:

Uleiuri siliconice NM1
(denumirea anterioară uleiuri siliconice MO)

Emulsie de ulei siliconic NE5
(denumirea anterioară MOE 60/T)

Soluție de ulei siliconic NM 50
(denumirea anterioară OEL 6014)

Spray siliconic
(denumirea anterioară Spray siliconic 200/T)

Unsori siliconice NP 13
(denumirea anterioară F 4203 F)

Substanțele noastre de separare și scoatere a pieselor din forme prezintă caracteristici și avantaje deosebite

Printr-o singură aplicare se asigură mai multe scoateri din forme

Și în cazul unor suprafețe cu profile complicate se asigură acoperirea cu un strat de ulei

Piesele turnate se desprind cu ușurință din formă

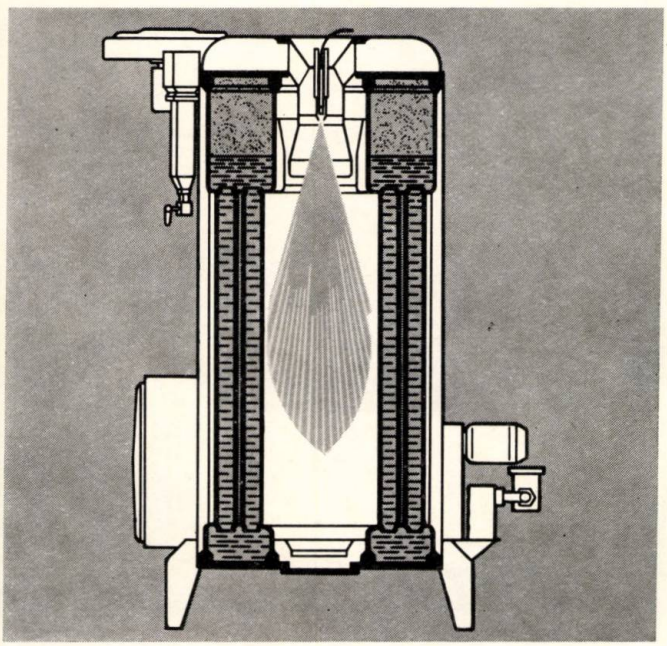
Forma de presat rămîne intactă și curată

**SE LUCREAZĂ RAȚIONAL,
PROCESUL TEHNOLOGIC ESTE ÎMBUNĂTĂȚIT
ȘI PRODUCȚIA CREȘTE!**

Informații de export oferă:

PETROLEXPORT
BUKAREST
Bd. Gheorghe Gheorghiu-Dej 42

Firma Henschel proiectează, construieşte şi livrează cazane de abur speciale pentru ţiţei şi gaze



Construim cazane de abur pentru toate branşele. Cazane pentru abur sau apă fierbinte. Instalaţia de ardere, cu păcură sau gaze. Debitul de vapori, 200 kg/h - 12 t/h. Toate se bazează pe acelaşi sistem modern al cazanelor tubulare de apă cu reglare complet automatizată, de construcţie verticală, cu autocirculaţia apei.
Programul nostru complet cuprinde: cazane de abur, camioane, locomotive, motoare Diesel, instalaţii pentru industria chimică şi pentru materiale plastice, precum şi masini separate, maşini unelte, semifabricate, utilaje grele, accesorii pentru reactori, arbori şi angrenaje.
La cerere vă punem la dispoziţie material informativ amănunţit.
Rheinstahl Henschel AG, 35 Kassel, Postfach 786

HENSCHEL

Rheinstahl Henschel AG

AURORA

FABRICA DE PRODUSE CHIMICE
BUCUREŞTI

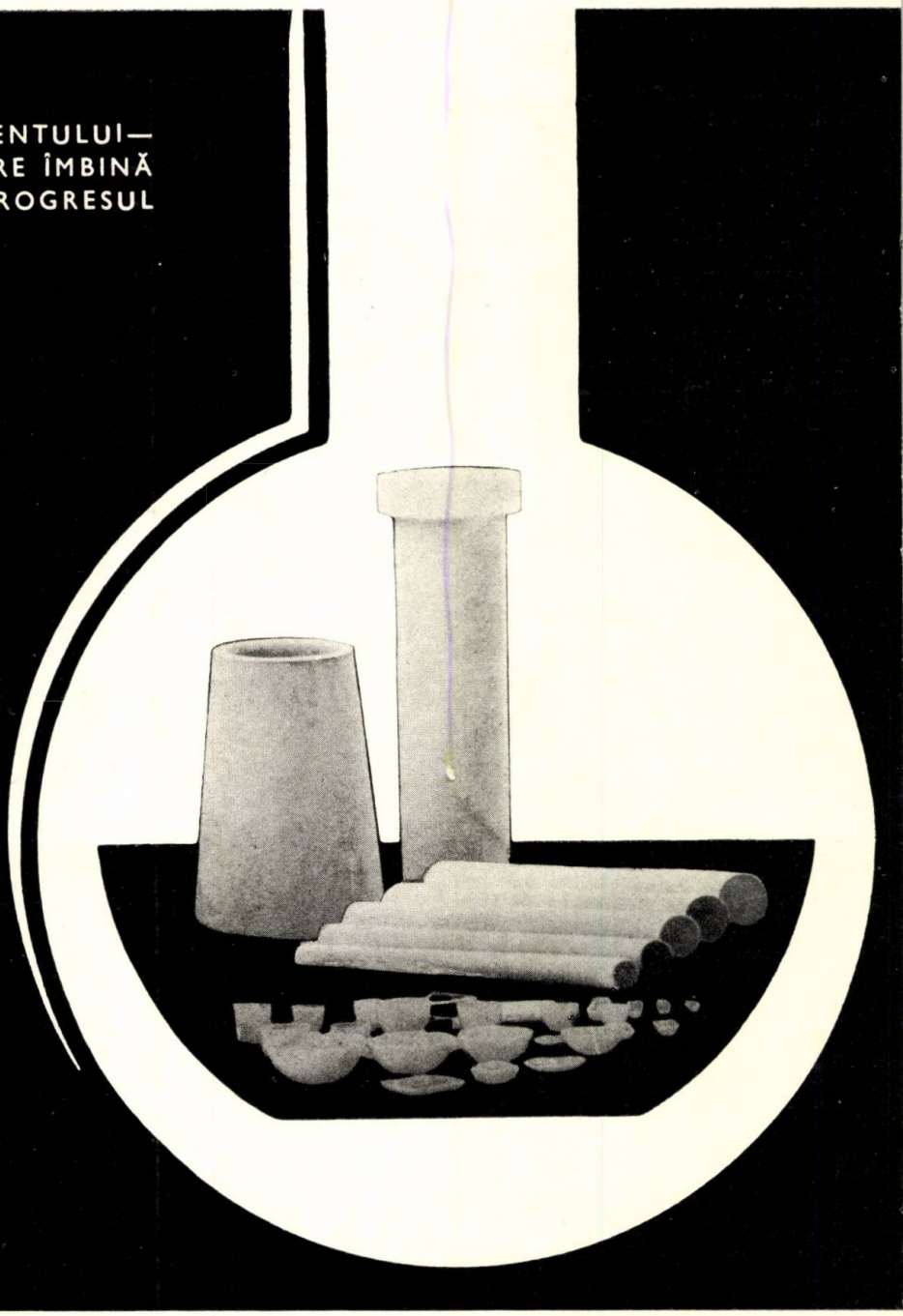
Şos. Viilor nr. 85—87

PRODUCE :

ARTICOLE PENTRU BIROU
ŞI PENTRU ŞCOLARI

- Cerneală pentru stilou Student
- Cerneală pentru stilou Super
- Cerneală pentru stilou Pescăruș
- Tuș Student pentru desen
- Tuș Super pentru desen
- Tuș pentru Stampile
- Tușiere pentru ștampile cauciuc
- Tușiere pentru port parafă
- Hîrtie copiativă pentru scris (carbon-indigo)
- Panglici pentru mașina de scris
- Gumă de lipit lichidă
- Pastă albă de lipit
- Plastilină de modelat
- Acuarele
- Adevinol
- Apredur

O PERFECȚIUNE A PREZENTULUI—
UN PRODUS CARE ÎMBINĂ
TRADIȚIA CU PROGRESUL



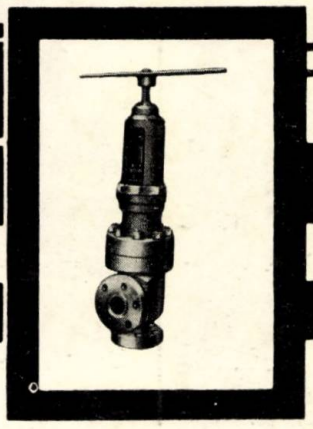
Progresul fără sticlă este de neconceput. În unitățile de cercetare și învățămînt, în aparatura medicală și chiar în ramuri întregi industriale, obiectele noastre de laborator din sticlă înlesnesc obținerea de rezultate noi! Această încredere o apreciem.

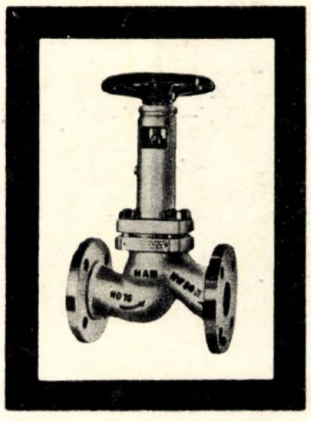
Vă recomandăm în mod deosebit piesele mari și tuburile din sticlă de cuarț.

La cerere vă stăm la dispoziție pentru consultații.

Glas Keramik **DEUTSCHER INNEN-UND AUSSENHANDEL · 108 BERLIN · KRONENSTRASSE 19-19a**

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ





VENTILE DEFLECTOARE

pentru medii agresive turnate din oțel rezistent la acizi pentru industria chimică. Presiune nominală 16 și 40.

ROBINETE DE SINTEZĂ CU VENTIL DE COLȚ PENTRU PRESIUNE ÎNALTĂ

din material S 2 respectiv CK 20 cu flanșe filetate înșurubate, corespunzătoare unei presiuni de lucru pînă la 325 kg/m² și unei temperaturi de la −50 pînă la +230°C.

VENTILE CU BURDUF ÎN CUTE

Ventile de închidere cu burduf în cute pentru industria chimică. Din oțel turnat sau oțel aliat. Presiunea nominală 16.

Producător:

VEB MAGDEBURGER ARMATURENWERKE „KARL MARX"

3011 Magdeburg, Postschliessfach
Republica Democrată Germană

TECHNOCOMMERZ GmbH.

Vă invităm să vizitați standul nostru deschis la Tîrgul internațional de toamnă de la Leipzig 1967, în incinta Expoziției tehnice, pavilionul 9 b.

EXTRACTE
SSW PENTRU
ALERGII

Se utilizează în diagnoza și terapia bolilor alergice

Grupele:

- alergii de polen
- componente ale epidermei
- alergene de cameră
- de carne
- pește
- proteine din lactate și ou
- grăsimi
- legume
- fructe
- cereale
- bacterii
- paraziți intestinali

Informații privind exportul produselor farmaceutice din R.D.G. se pot obține prin:

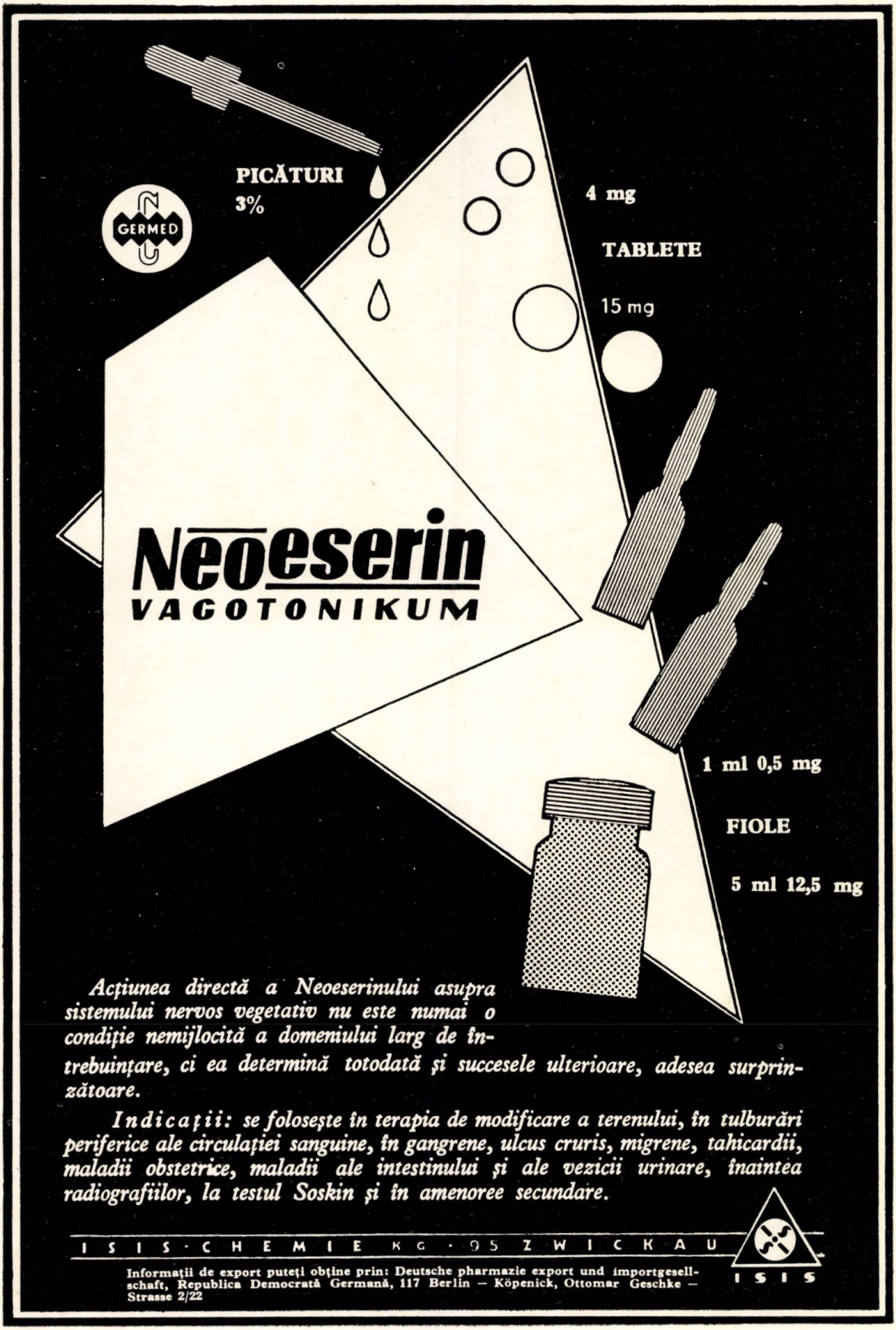
DEUTSCHE PHARMAZIE EXPORT — UND IMPORT-GESELLSCHAFT mbH

Republica Democrată Germană, 117 Berlin, Ottomar-Gechke Str. 2—22

SÄCHSISCHES SERUMWERK KG DRESDEN

Membră a Uniunii Mărcilor depuse pentru produsele farmaceutice și chimice E.V.

GERMED



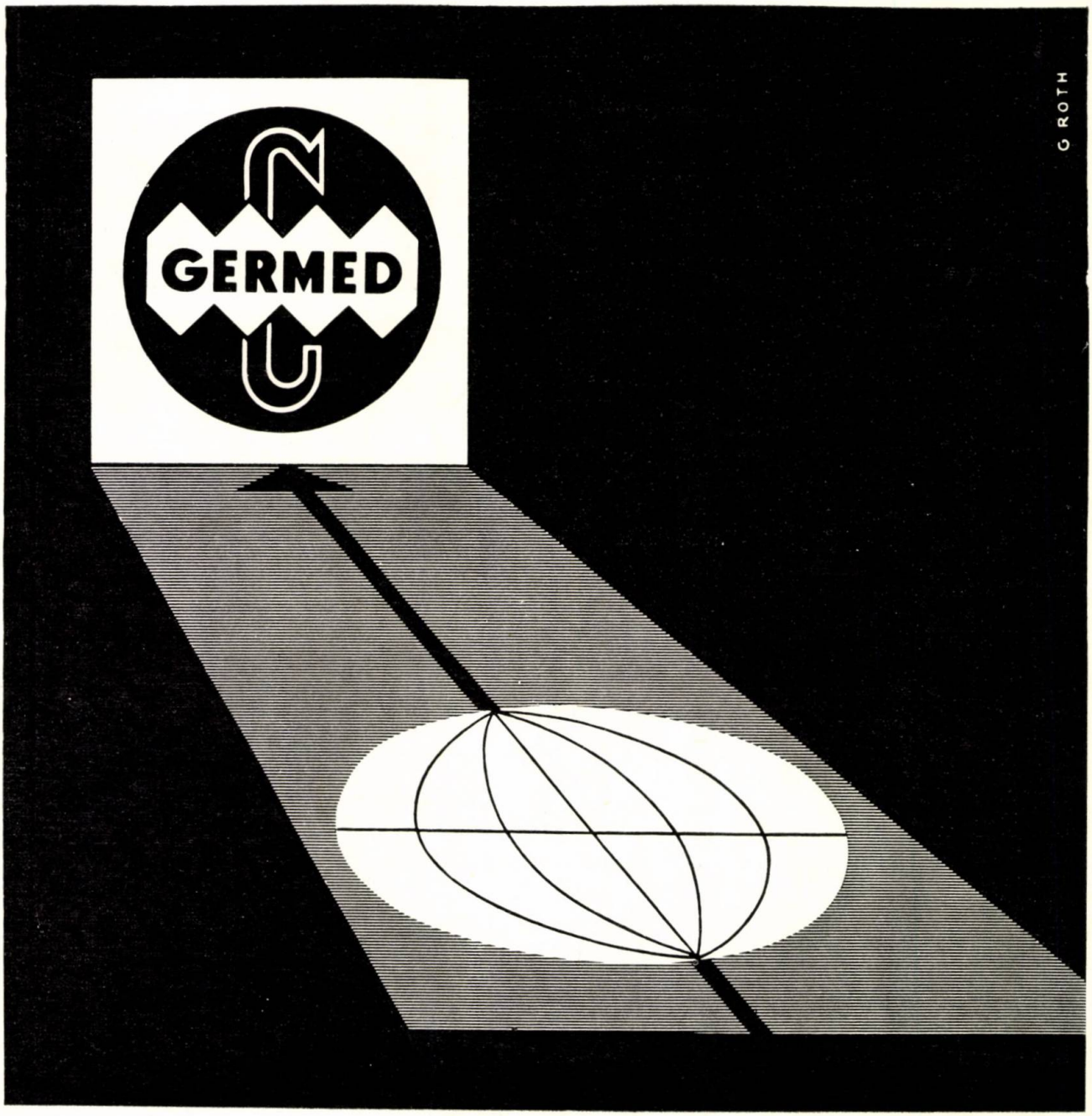
Acţiunea directă a Neoeserinului asupra sistemului nervos vegetativ nu este numai o condiţie nemijlocită a domeniului larg de întrebuinţare, ci ea determină totodată şi succesele ulterioare, adesea surprinzătoare.

Indicaţii: se foloseşte în terapia de modificare a terenului, în tulburări periferice ale circulaţiei sanguine, în gangrene, ulcus cruris, migrene, tahicardii, maladii obstetrice, maladii ale intestinului şi ale vezicii urinare, înaintea radiografiilor, la testul Soskin şi în amenoree secundare.

ISIS-CHEMIE KG · 95 ZWICKAU

ISIS

Informaţii de export puteţi obţine prin: Deutsche pharmazie export und importgesellschaft, Republica Democrată Germană, 117 Berlin – Köpenick, Ottomar Geschke – Strasse 2/22



Medicamentele care sînt înregistrate cu această marcă se bucură de încredere crescîndă în peste 50 de țări ale lumii, ceea ce constituie o siguranță a industriei farmaceutice din Republica Democrată Germană

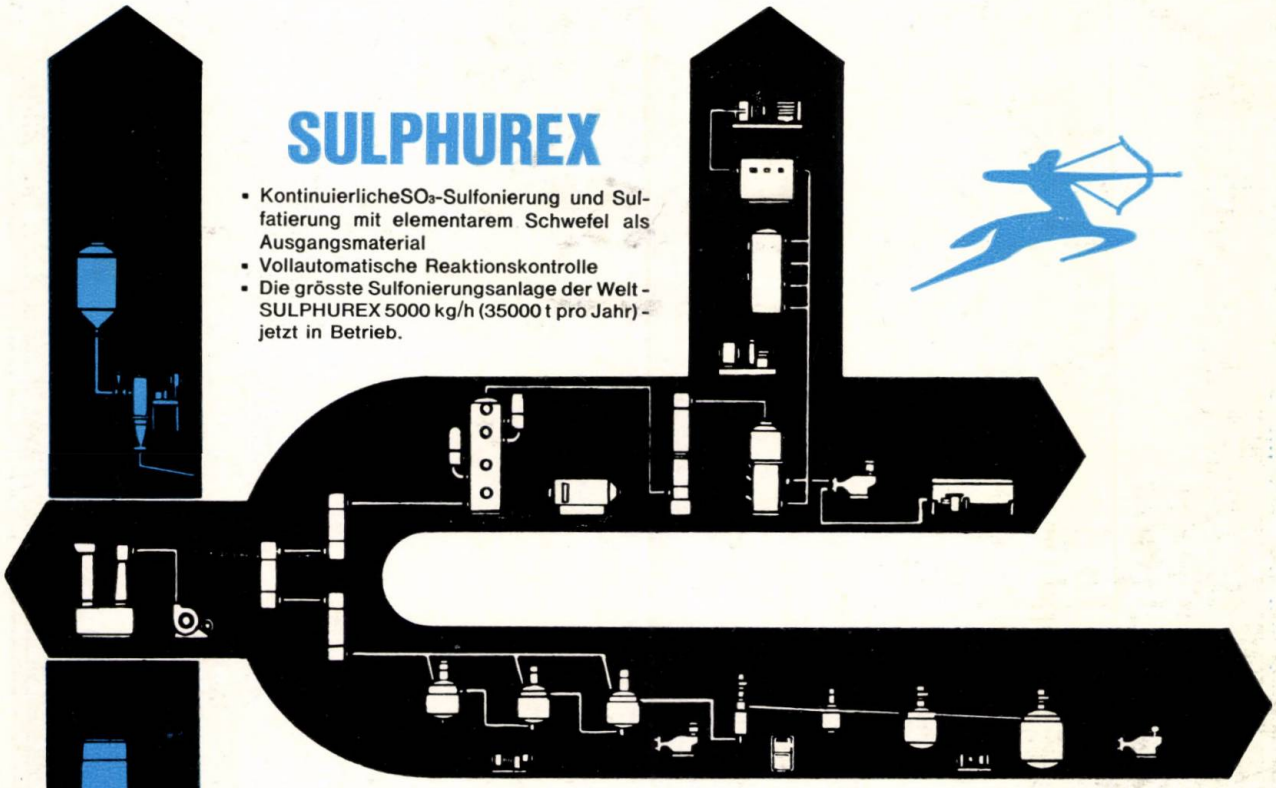
Vă invităm să ne vizitați cu ocazia tîrgului de la Leipzig în pavilionul Dresdner Hof.

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

WARENZEICHENVERBAND
PHARMAZEUTISCHER UND CHEMISCHER ERZEUGNISSE E.V.

SULPHUREX

- Kontinuierliche SO_3-Sulfonierung und Sulfatierung mit elementarem Schwefel als Ausgangsmaterial
- Vollautomatische Reaktionskontrolle
- Die grösste Sulfonierungsanlage der Welt - SULPHUREX 5000 kg/h (35000 t pro Jahr) - jetzt in Betrieb.



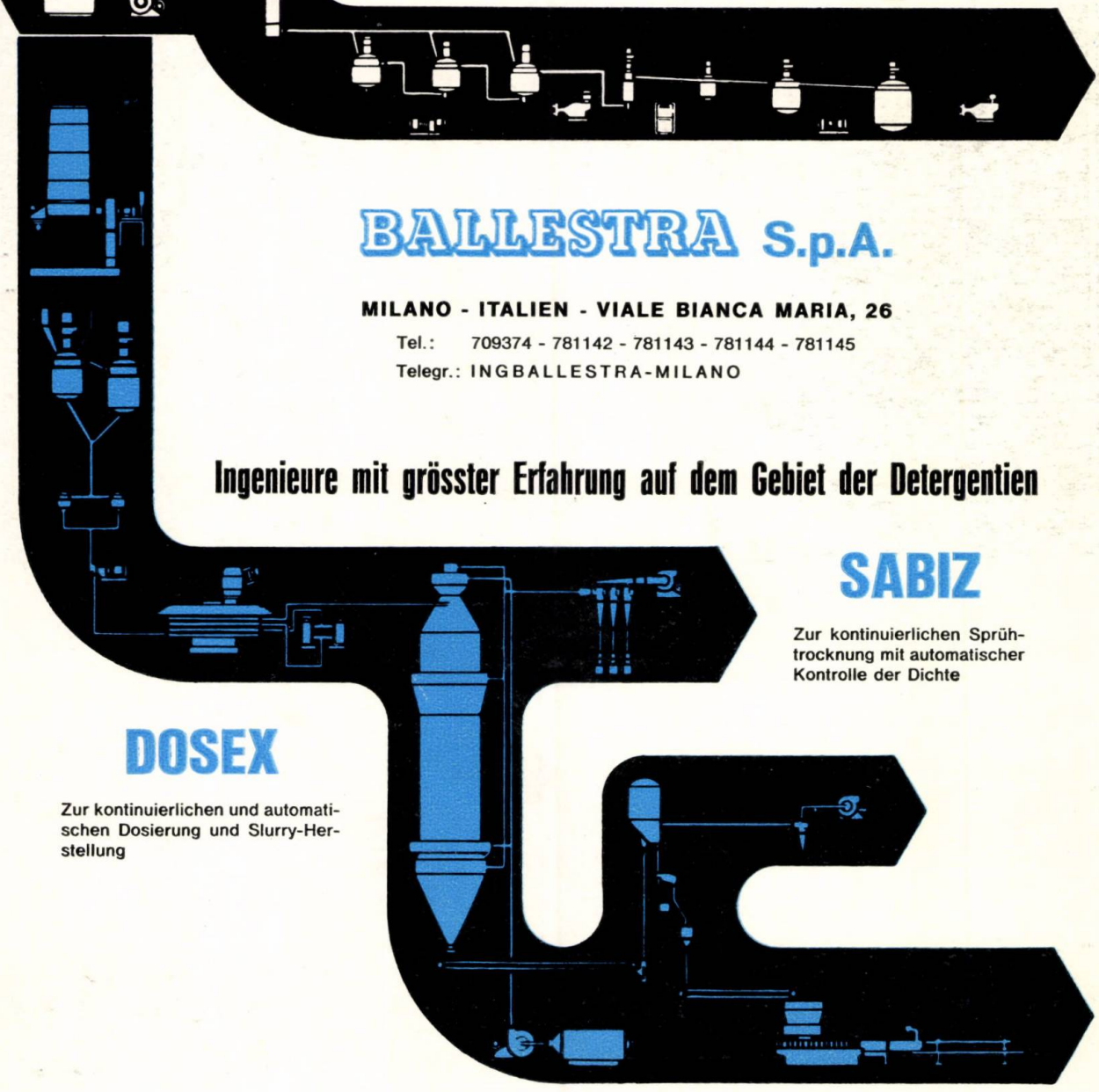
BALLESTRA S.p.A.

MILANO - ITALIEN - VIALE BIANCA MARIA, 26

Tel.: 709374 - 781142 - 781143 - 781144 - 781145

Telegr.: INGBALLESTRA-MILANO

Ingenieure mit grösster Erfahrung auf dem Gebiet der Detergentien



SABIZ

Zur kontinuierlichen Sprühtrocknung mit automatischer Kontrolle der Dichte

DOSEX

Zur kontinuierlichen und automatischen Dosierung und Slurry-Herstellung

COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

produce:

— oxigen tehnic:
tip 99 min. 99% vol. oxigen
tip 98 min. 98% vol. oxigen
tip 97 min. 97% vol. oxigen

— azot comprimat:
calitatea I — min. 99,8% vol. azot
calitatea II — min. 97,5% vol. azot

— amoniac tehnic:
calitatea I — min. 99,8% amoniac
calitatea II — min. 99,6% amoniac

— ape amoniacale:
tip 25 — min. 25% amoniac
tip 20 — min. 20% amoniac

— azotat amoniu: îngrășământ agricol granulat, conținut în azot: min. 34,5%
umiditate: max. 1,%

— uree granulată îngrășământ
tip I min. 46% azotat

— uree furajeră
tip II min. 46% azot

— uree tehnică
tip III 46% azot

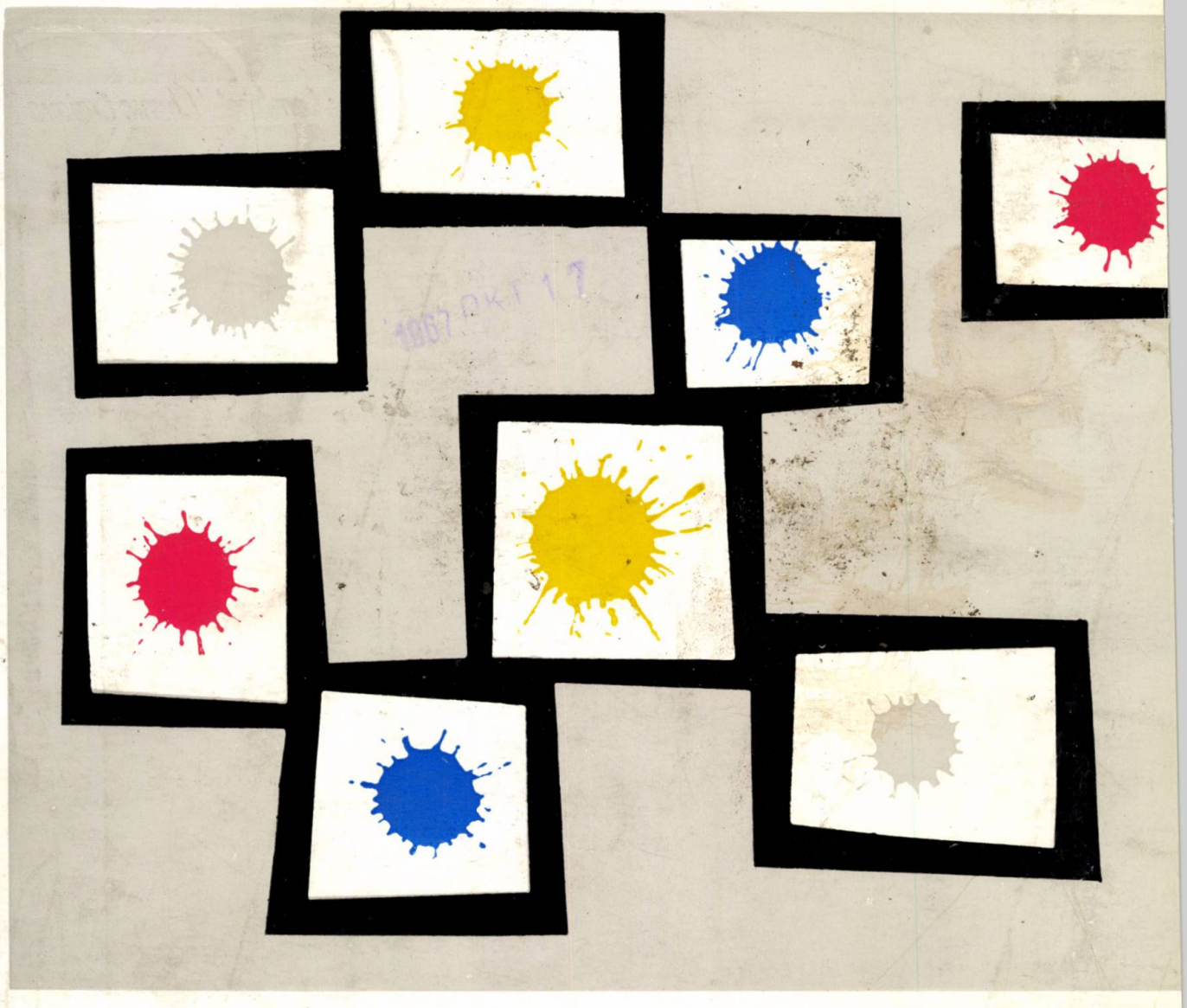
— catalizator pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adausuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2.

— catalizator pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom

— catalizator pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de aluminiu.

COLOROM CODLEA

COLOROM CODLEA COLOROM CODLEA COLOROM CODLEA



COLORANȚI

pentru industria de textile, pielărie, hîrtie

PIGMENȚI

pentru materiale plastice, lacuri și cerneluri

PRODUSE INTERMEDIARE
HÎRTIE HELIOGRAFICĂ

PRODUSE

ajutătoare pentru industria de cauciuc

COLOROM CODLEA

E 1446

9 SEPTEMBRIE 1967
BUCUREŞTI
VOL. 18 p. 517—580
ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

TIOXIDE
asigură strălucire
în opacitate

Pigmenţii de titaniu TIOXIDE au o opacitate şi o durabilitate remarcabile şi asigură un înalt nivel de strălucire, în cazurile cînd este necesară o culoare albă mai intensă, culori mai deschise sau nuanţe pastel cu tonuri pure.

BTP este cel mai mare producător de pigmenţi de titaniu din Europa, avînd fabrici în Anglia la Billingham şi Grimsby, în Australia, Canada şi Africa de Sud. Fabrica de la Calais va produce pentru Piaţa Comună în 1967. TIOXIDE este vîndut în peste 70 de ţări şi este folosit pe scară largă într–o vastă gamă de produse moderne.

Pigmenţii TIOXIDE sînt folosiţi în lumea întreagă pentru vopsele, hîrtii, produse plastice, pardoseli, fibre artificiale, cauciuc, smalţuri sticloase, pielărie, cerneluri de tipar, produse cosmetice şi săpunuri.

BTP TITANIUM PIGMENTS

British Titan Products

COMPANY LIMITED · 10 STRATTON STREET · LONDON · ENGLAND

176 RM-4A

E 1446

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Nr. 9
VOL. 18
SEPT.
1967

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

J. QUIBEL 517—520 Cinetica reformării hidrocarburilor

GH. CIUŞTEA şi I. I. DRAGOTĂ 521—523 Sinteza şi studiul fizico-chimic al unor derivaţi monoiodacetici cu acţiune citostatică

M. PECULEA, M. BOIAN şi C. FĂTU 524—529 Studiul experimental al comportării termoenergetice a unei instalaţii de separare izotopică

H. W. UNTERMAN şi TH. MIRONEANU 530—532 Contribuţii la îmbunătăţirea calităţii fenoximetilpenicilinei

S. BENARI şi E. IONESCU 533—537 Tendinţe în dezvoltarea diferitelor sortimente de îngrăşăminte chimice pe plan mondial

S. BUZILĂ 538—540 Cinetica degazificării aliajelor de aluminiu

V. SĂVULESCU şi I. ENCULESCU 541—542 Rezultate în raţionalizarea consumului de calcar în industria sodei amoniacale

L. STOICA 543—551 Alumine. Caracteristici şi date structurale obţinute prin difracţie de raze X

C. DUMITRESCU şi D. IONESCU 552—558 Stratul străpuns. Un aspect al fluidizării

P. TOMI, E. PAPA şi C. MANOLIU 559—561 Analiza prin cromatografie de gaze a produselor de piroliză a propanului

L. PĂLĂLĂU şi E. MIHĂILESCU 562—564 Determinarea fotocolorimetrică a stibiului şi a compuşilor lui din atmosferă

PROTECŢIA MUNCII

I. GRIGORESCU şi L. BENGEANU 565—566 Dozarea hexaclorciclohexanului în atmosferă prin metoda spectrocolorimetrică

CRONICĂ

567—570

NOUTĂŢI TEHNICO-ŞTIINŢIFICE

571

DOCUMENTARE

572—579

INFORMAŢII ECONOMICE

580

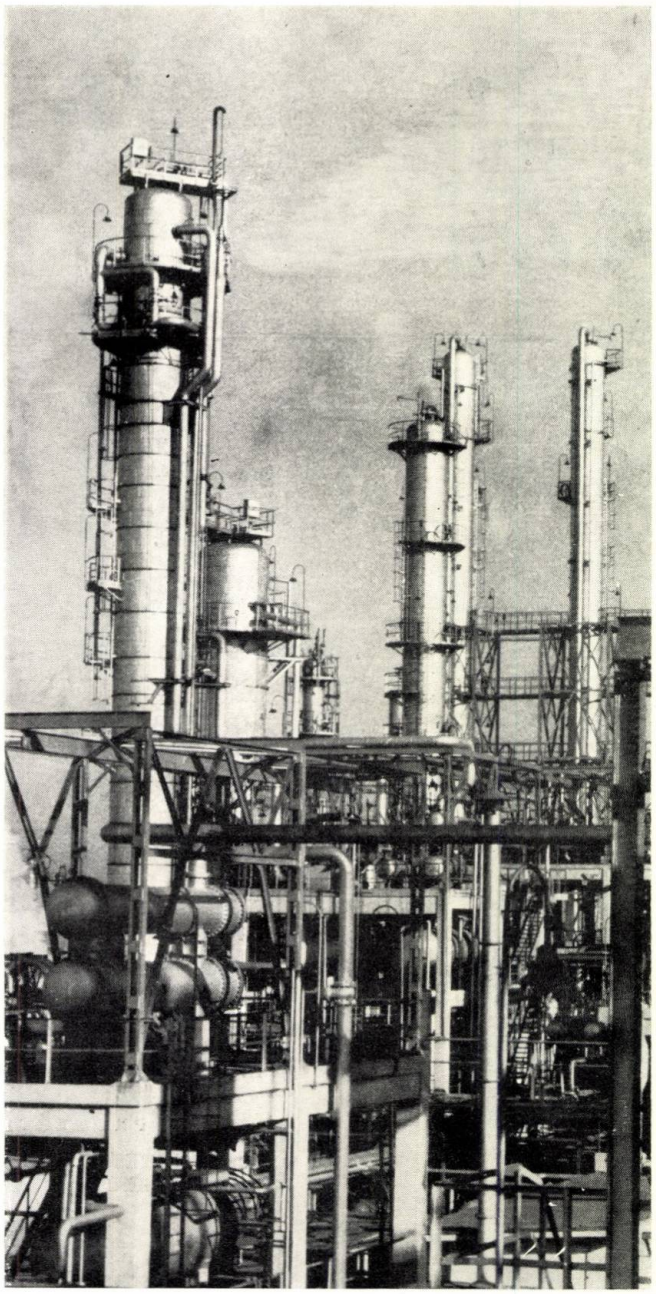
COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe coperta I reprezintă: Instalaţia de acid sulfuric de la Turnu-Măgurele

The picture on cover: Sulphuric acid area at the Work Turnu-Măgurele

Снимок на первои обложке: Установка для серной кислоты в. г. Турну-Мэгуреле.



INDUSTRIALEXPORT

DELIVERS:

— complete oil refineries for fuel, oils or mixed:

— complete refinery installations;

— equipment for refinery installations;

— designs, studies and research worhs in the field of oil processing.

Technical assistance is granted for the construction, erection and setting in operation of the installations delivered and for the training of technical staff in similar Romanian installations.

For requests and additional information, pleese write to:

INDUSTRIALEXPORT
BUCHAREST — ROMANIA
2, Gabriel Péri St. ◇ Telephone: 116 ◇ Telex: 214; 215
Cables: INDEXPORT — Bucharest

CONTENTS

J. QUIBEL,

A study concerning the kinetics of hidrocarbon reforming 517

GH. CIUŞTEA and I. I. DRAGOTĂ,

The synthesis and physico-chemical study of some monoiodoacetic derivates, with cytostatic action 521

M. PECULEA, M. BOIAN and C. FĂTU,

The experimental study of the thermoenergetic behaviour of an isotopic separation installation 524

H. W. UNTERMAN and TH. MIRONEANU,

Some new advance in improving the quality of phenoximethylpencillin 530

S. BENARI and E. IONESCU,

Some trends in the development of different types of chemical fertilisers 533

S. BUZILĂ,

The degaseification kinetics of aluminium alloys 538

V. SĂVULESCU and I. ENCULESCU,

Improved rationalisation of limestone consumption in the ammoniacal soda industry..... 541

L. STOICA,

The alumines. Structural characteristics and data obtained by diffraction 543

C. DUMITRESCU and D. IONESCU,

The pierced layer. A fluidisation aspect..... 552

P. TOMI, E. POPA and C. MANOLIU,

The gas-chromatography analysis of the propane pyrolisis products 559

L. PĂLĂLĂU and E. MIHĂILESCU,

The photocolorimetric determination of stibium and its atmospheric compounds 562

LABOUR PROTECTION

I. GRIGORESCU and I. BENGEANU,

The determination of hexachlorcyclohexane in the atmosphere by the colorimetric method 565

CHRONICLE 567

DOCUMENTATION 572

ECONOMIC NEWS 580

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

J. Quibel: **A study concerning the kinetics of hydrocarbon reforming**

A method of determining the optimum utilization of the catalysts used in hydrocarbon reforming with water vapours is presented. On the basis of a high number of experimental results, the author establishes an empirical algebraic relation between the residual methane content of the gases passing through the reactor and the global working conditions of the reactor. The utilization of this relation also allows to study the dimensions of the reactor under exploitation conditions.

Rev. de Chimie, **18**, nr. 9, 1967, p. 517
D.C. 665.644.4:541.124

Gh. Ciuştea and I. I. Dragotă: **The synthesis and physico-chemical study of some monoiodacetic derivates with cytostatic action**

The main purpose of the paper is to elucidate the origin of the cytostatic action (including the anti-cancerous one) of some iodacetyl derivates. The studies involved certain simple iodeacetyl and bisiodeacetyl derivates in which the action of the iodeacetyl grouping (the alkylation action) would be obvious. It has been found that these products do not possess any disclosable cytostatic action, due to the low alkylation capacity in physiological conditions (temperature 37°C and *p*H 7). The cytostatic action occurs if in the iodeacetyl derivate molecule there are also other chemical groupings or structures imparting antimetabolic properties.
By introducing the iodeacetyl group into molecules containing cytostatically active chemical groupings or structures (alkylating or antimetabolic), their activity can be modified. Such an exemple is the *N*- iodacetyl-*L*-sarcolysine whose synthesis and cytostatic action constitutes the object of the present work. The *N*-iodacetyl-*L*-sarcolysine has a therapeutic index superior to that of *L*-sarcolysine.

Rev. Chimie. **18**, nr. 9, 1967, p. 521
D.C. 615.771.7–011

M. Peculea, M. Boian, C. Fătu: **The experimental study of the thermoenergetic behaviour of an isotopic separation installation**

After describing an installation intended to the study and experimentation of the optimum separation regimes, the authors poit out the concordance between the results obtained from this study and the theoretical estimations concerning the thermodynamic behaviour of the installation, the thermic equilibrium of the column and the existence of some minimum values for the cost price of the isotope produced.
In the zone of these minimum values, the separation column and the component elements of the installation can be operated with a good thermic stability in time.
The study concerning the column type has shown the possibility of producing some isotopic separation installation working at optimum economic parameters.

Rev. Chimie, **18**, nr. 9, 1967, p. 524
D.C. 621.039.31:536,7

H. W. Unterman and Th. Mironeanu: **Contributions in improving the quality o phenoximethylpenicillin**

The influence exerted by the phenoxiacetic acid on light absorption in penicillin V, under the Romanian Pharmacopoeia analysis conditions has been studied. The presence of the phenoxiacetic acid does not markedly affect the ratio of the specific extinction coefficients at 268 u m and 274 u m, but determines the outpassing of the admitted values of these coefficients when its concentration in penicillin V exceeds 0.3%. A simple and effective way based on the utilization of the selective organic solvents has been found for removing the phenoxiacetic acid from penicillin V as a finished product.

Rev. Chimie, **18**, nr. 9, 1967. p. 530
D.C. 615.779.932–07

C. Dumitrescu and D. Ionescu: **The pierced layer. A fluidisation aspect**

The peculiar aspects of the fluidisation in conical devices and the passing conditions in the pierced layers are discussed. The characteristic parameters of the pierced layer including the pressure loss, the minimum piercing speed, the maximum layer height, the basic cone angle, the ratio between the cylinder diameter and the admission nozzle etc. are analysed.
Some layers from granular materials (semicoke, granulated charcoal) are experimentally investigated and the applicability field is discussed.

Rev. Chimie, **18**, nr. 9, 1967, p. 552
D.C. 66.096.5

СОДЕРЖАНИЕ

Ж. КУИБЕЛ,
Изучение кинетики реформинга углеводородов 517

Г. ЧУШТЯ и И. И. ДРАГОТЭ,
Синтез и физико-химическое изучение ряда моноиодоацетных производных с цитостатическим действием 521

М. ПЕКУЛЕА, М. БОЯН, К. ФЭТУ,
Опытное изучение термоэнергетического поведения установки по отделению изотопов..... 524

Х. В. УНТЕРМАН и Т. МИРОНЕСКУ,
В связи с улучшением качества феноксиметил-пенициллина .. 530

С. БЕНАРИ и Е. ИОНЕСКУ,
Стремления в развитии различных сортиментов химических удобрений 533

С. БУЗИЛЭ,
Кинетика дегазирования алюминиевых составов 538

В. СЭВУЛЕСКУ и И. ЕНКУЛЕСКУ,
Результаты рационализации расхода известняка в промышленности амиачной соды 542

Л. СТОЙКА,
Глинозёмы. Характеристика и структурные данные полученные посредством диффракции..... 543

К. ДУМИТРЕСКУ и Д. ИОНЕСКУ,
Проникнутый слой. Аспекты флюидизации..... 552

П. ТОМИ, Е. ПОПА и К. МАНОЛИУ,
Анализ путём газовой хроматографии пиролизных продуктов пропана 554

Л. ПЭЛЭЛЭУ и Е. МИХЭИЛЕСКУ,
Фотоколориметрическое определение стибия и его составных в атмосфере 562

ОХРАНА ТРУДА

И. ГРИГОРЕСКУ и Л. БЕНДЖАНУ,
Дозирование гексахлорциклогексана в атмосфере колориметрическим способом 565

ХРОНИКА 567
ДОКУМЕНТАЦИЯ 572
ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ 580

Ж. Куибел: **Изучение кинетики реформинга углеводородов**

Описывается исследовательская методика оптимального применения катализаторов применяемых в процессе реформинга углеводородов водяным паром. На основании большого ряда опытных результатов, автор устанавливает алгебрическое эмпирическое отношение между содержанием остаточного метана в газе который проходит через реакторы и общими условиями работы реактора. Применение этого отношения дает возможность исследовать размеры реактора в эксплуатационных условиях.

Rev.Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 517
Д.К. 665.644.4:541.124

Г. Чуштя и И. И. Драготэ: **Синтез и физико-химическое изучение ряда моноиодацетных производных с цитостатическиме дйствием**

Работа имеет основной целью разъяснение происхождения цитостатического (включительно противоракового) действия ряда иодоацетных производных. Изучали и некоторые иодоацетные і бисиодоацетные простые производные у которых действие иодоацетиловой группы (алкилирование) проявляется на первом плане.
Констатировали что эти производные не обладают цитостатическим выявленным действием из за слабой способности алкилирования в физиологических условиях (температура 37°C и *p*H 7). Цитостатическое действие появляется если в молекуле иодоацетиловых производных имеются и другие группы или химические структуры которые дают антиметаболические свойства. Внося иодоацетиловые группы в молекулы содержащие активно цитостатические группы или структуры (алкилирующие или антиметаболические), действие их может быть изменено. Таким примером является N-иодоацетил L-сарколизин, синтез и цитостатическое действие которых является темой этой работы. N-иодоацетил L-сарколизин обладают высшим терапевтическим показателем чем L-саркализин.

Rev. Chim. **18** nr. 9 1967 p. 521
Д.К. 615.771.7—011

М. Пекулеа, М. Боян, К. Фэту: **Опытное изучение термоэнергетического поведения установки по отделению изотопов**

Описывается установка предназначенная для изучения и испытания оптимальных режимов отделения, а также полученные результаты, отмечая их соответствие с теорией.
Это опытное изучение отделительного ансамбля подтвердило теоретические предположения относительно его термодинамического поведения, теплового равновесия колонки и наличия ряда резервов по снижению себестоимости получаемых изотопов.
В области этих минимумов отделительная колонка и ансамбль составных элементов установки может осуществляться с удовлетворительной термической устойчивостью.
Проведенное изучение по типу колонки представляет возможность произвести ряд установок по отделению изотопов в оптимальных экономических параметрах.

Rev. Chim **18**, nr. 9, 1967 p.. 524
Е.К. 621.039.31:536,7

Х. В. Унтерман и Т. Мироняну: **В связи с улучшением качества феноксиметил-пенициллина**

Изучали влияние которое оказывает феноксиуксусная кислота на поглощение света у пенициллина V, в условиях анализа согласно румынской фармакопеи. Наличие феноксиуксусной кислоты не имеет большого влияния на отношение коэффициентов удельного растяжения в 268 мм и 274 нм, но приводит к переходу допускаемых величин этих коэффициентов тогда когда ее концентрация в пенициллине V превышает 0,3%.
Установили простой и эффективный способ для удаления феноксиуксусной кислоты из готового пенициллина основанный на применении селективных растворителей.

Rev. Chim. nr. **18**, nr. 1967 p. 530
Д.К. 616.789.932.932—07.

К. Думитреску и Д. Ионеску: **Проникнутый слой. Аспекты флюидизации**

Обсуждаются своеобразные аспекты флюидизации в конических аппаратах и условия прохождения в проникнутые слои.
Рассматриваются характерные параметры проникнутого слоя: потери давления, минимальная скорость проникновения, максимальная высота слоя, угол конуса основания, отношение между диаметром цилиндра и приемного сопла, и т.д.
Исследуются опытно слои состоящие из гранулированных материалов (полукокс, активный уголь) и обсуждается область их применения.

Rev. Chim. **18**, nr. 9, 1967, p. 552
Д.К. 66.096.5.

INHALT

J. QUIBEL,

Untersuchungen über die Kinetik der Reformierung von Kohlenwasserstoffen 517

GH. CIUŞTEA und I. I. DRAGOTĂ,

Synthese und physikalisch-chemische Untersuchung einiger Monojodazetderivate mit zytostatischer Wirkung 521

M. PECULEA, M. BOIAN und C. FĂTU,

Experimentalstudie des thermoenergetischen Verhaltens einer Anlagen zur Isotopentrennung 524

H. W. UNTERMAN und TH. MIRONESCU,

Beiträge zur Qualitätsverbesserung des Phenoxymethylpenizillins 530

S. BENARI und E. IONESCU,

Entwicklungstendenzen bei verschiedenen Kunstdüngerarten 533

S. BUZILĂ,

Kinetik der Entgasung der Aluminiumlegierungen 538

V. SĂVULESCU und I. ENCULESCU,

Ergebnisse der Rationalisierung des Kalksteinverbrauchs in der Ammoniaksodaindustrie..... 541

L. STOICA,

Aluminiumoxyde. Durch Diffraktion erzielte Charakteristiken und Strukturdaten 543

C. DUMITRESCU und D. IONESCU

Durchbrochene Schicht. Ein Aspekt der Wirbelschicht 552

P. TOMI, E. POPA und C. MANOLIU,

Gaschromatographieanalyse der Pyrolyseprodukte des Propans 559

L. PĂLĂLĂU und E. MIHĂILESCU,

Photokolorimetrischer Nachweis des Antimons und dessen Verbindungen in der Atmosphäre 562

ARBEITSSCHUTZ

I. GRIGORESCU und L. BENGEANU,

Nachweis des Hexachlorzyklohexans in der Atmosphäre durch das Kolorimetrieverfahren 565

CHRONIK 567
DOKUMENTATION 572
WIRTSCHAFTSINFORMATIONEN .. 580

J. Quibel: **Untersuchung über die Kinetik der Reformierung von Kohlenwasserstoffen**

Der Verfasser beschreibt ein Verfahren zur Untersuchung der Optimalanwendung der, bei der Wasserdampfreformierung der Kohlenwasserstoffe verwendeten Katalysatoren. Auf Grund einer grossen Anzahl experimenteller Ergebnisse stellt der Verfasser eine empirische algebrische Relation zwischen dem Methanrückstand in den Gasen, die durch den Reaktor strömen und den allgemeinen Betriebsbedingungen der Reaktoren. Die Anwendung dieser Relation gestattet auch die Untersuchung der Reaktorabmessungen unter Betriebsbedingungen.

Rev. de Chimie **18**, nr. 9, 1967, p. 517
D.K. 665.644.4 :541.124

Gh. Ciuştea und I. I. Dragotă: **Synthese und physikalisch- chemische Untersuchung einiger Monojodazetderivate mit zytostatischer Wirkung**

Der Aufsatz verfolgt in erster Reihe die Ursache der zytostatischen Wirkung (einschliesslich der antikarzinogenen Wirkung) einiger Jodazetylderivate zu erläutern. Es wurden gewisse einfache Derivate des Jodazetyls und Bisjodazetyls untersucht, bei denen die Aktion der Jodazetylgruppierung (Alkylierwirkung) vorherrschend ist.

Es wurde festgestellt, dass diese Verbindungen nicht eine unterschiedliche zytostatische Wirkung aufweisen, infolge der geringen Alkylierfähigkeit unter physiologischen Bedingungen (Temperatur 37°C und *p*H 7). Die zytostatische Wirkung tritt ein, wenn im Molekül der Jodazetylderivate auch andere Gruppierungen oder chemische Strukturen vorhanden sind, die ihnen antimetabolische Eigenschaften verleihen.

Wird die Jodazetylgruppierung in Moleküle eingeführt, die aktive zytostatische Gruppierungen oder chemische Strukturen enthalten (alkylierend oder antimetabolisch), kann deren Wirkung verändert werden. Ein solches Beispiel bietet das *N*-Jodazetyl-*L*-Sarkosin, dessen Synthese und zytostatische Wirkung das Thema dieser Arbeit darstellt. *N*-Jodazetyl-*L*-Sarkosin weist einen höheren therapeutischen Effekt als das *L*-Sarkosin auf.

Rev. Chim. **18**, nr. 9, 1967, p. 521
D.K. 615.771.7-011.

M. Peculea, M. Boian und C. Fătu: **Experimentalstudie des thermoenergetischen Verhalten einer Anlage zur Isotopentrennung**

Die Verfasser beschreiben eine Anlage zur Untersuchung und Erprobung der optimalen Trennungsbedingungen, sowie die erzielten Ergebnisse, wobei deren Übereinstimmung mit der Theorie unterstrichen wird.

Diese Experimentalstudie des Trennungsprozesses im allgemeinen bestätigte die theoretischen Annahmen über das thermodynamische Verhalten, das thermische Gleichgewicht der Säule und die Möglichkeit, den Selbstkostenpreis des Isotops auf einem niedrigen Niveau zu halten.

Unter Beachtung dieser Möglichkeiten kann der Betrieb der Trennungssäule und der Bestandteile der Anlage im allgemeinen unter den Bedingungen einer guten zeitlichen Wärmebeständigkeit durchgeführt werden.

Die Untersuchungen, die an den Trennungssäulen vorgenommen wurden ermöglichen die Entwicklung von Anlagen zur Isotopentrennung, die sich durch eine grosse Wirtschaftlichkeit auszeichnen.

Rev. Chim. **18**, nr. 9, 1967, p. 524
D.K. 621.039.31 :536,7

H. W. Unterman und Th. Mironeanu: **Beiträge zur Qualitätsverbesserung des Phenoxymethylpenizillins**

Die Verfasser untersuchten den Einfluss der Phenylessigsäure auf die Lichtabsorbtion bei V-Penizillin unter den Analysebedingungen der Rumänischen Pharmakopöe. Das Vorhandensein der Phenylessigsäure beeinflusst nicht in spürbarer Weise das Verhältnis der Koeffizienten der spezifischen Extinktion bei 268 und 274 nm. Wenn deren Konzetration im V-Penizillin 0,3% überschreitet bewirkt sie jedoch eine Überschreitung der zulässigen Werte dieser Koeffizienten.

Es wurde ein einfaches und wirksames Verfahren zur Beseitigung der Phenylessigsäure aus dem End produkt V-Penizillin entwickelt, das auf der Verwendung der selektiven organischen Lösungsmitte beruht.

Rev. Chim. **18**, nr. 9, 1967, p. 530
D.K. 615.779.932-07

C. Dumitrescu und D. Ionescu: **Durchbrochene Schicht. Ein Aspekt der Wirbelschicht**

Es werden die Sonderaspekte der Wirbelschicht in Kegelapparaten und die Bedingungen zum Übergant zu den durchbrochenen Schichten erläutert.

Es werden die kennzeichnenden Parameter der durchbrochenen Schichten analysiert: Druckverlust, Mindesgeschwindigkeit des Durchbruchs, höchste Schichtstärke, Winkel des Kegels an der Basis, Verhältnis zwischen dem Durchmesser des Zylinders und der Einlassdüse usw.

Es werden vom experimentalen Standpunkt die aus gekörntem Stoff (Halbkoks, gekörnte Aktivkohle) gebildete Schichten untersucht und die Anwendungsbereiche erörtert.

Rev. Chim. **18**, nr. 9, 1967 p. 552
D.K. 66.096.5

SOMMAIRE

J. QUIBEL,

Étude de la cynétique du reforming des hydrocarbures 517

GH. CIUȘTEA et I. I. DRAGOTĂ,

La synthèse et l'étude physico-chimique de certains dérivés monoiodacétiques à action cytostatique 521

M. PECULEA, M. BOIAN et C. FĂTU

Étude expérimentale du comportement thermoénergétique d'une installation de séparation isotopique 524

H. W. UNTERMAN et TH. MIRONEANU,

Contributions dans l'amélioration de la qualité de la phénoximéthyle pénicilline 530

S. BENARI et E. IONESCU,

Tendances dans le développement des différents types d'engrais chimiques 533

S. BUZILĂ,

La cynétique de la dégaséification des alliages d'aluminium 538

V. SĂVULESCU et I. ENCULESCU,

Résultats obtenus dans la rationalisation de la consommation de calcaire dans l'industrie de la soude ammoniacale 541

L. STOICA,

Les alumines. Caractéristiques et données structurales obtenues par diffraction 543

C. DUMITRESCU et D. IONESCU,

La couche percée. Un aspect de la fluidisation 552

P. TOMI, E. POPA et C. MANOLIU,

L'analyse par chromatographie à gaz des produits de pyrolise du propane .. 559

L. PĂLĂLĂU et E. MIHĂILESCU,

La détermination photocolorimétrique du stibium et de ses composés atmosphériques 562

PROTECTION DU TRAVAIL

I. GRIGORESCU et L. BENGEANU,

Le dosage de l'hexachlorecyclohéxane dans l'atmosphère par la méthode colorimétrique 565

CHRONIQUE 567

DOCUMENTATION 572

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES .. 580

J. Quibel : **Etude de la cinétique du reforming des hydrocarbures**

On présente une méthode permettant de déterminer l'utilisation optimum des catalyseurs utilisés dans le processus du reforming des hydrocarbures aux vapeurs d'eau. Sur la base d'un grand nombre de résultats expérimentaux, l'auteur établit une relation algébrique empirique entre la teneur en méthane résiduel des gaz qui passent par le réacteur et les conditions globales de fonctionnement de celui-ci. Grâce à cette relation, on peut également étudier les dimensions du réacteur dans les conditions d'exploitation.

Rev. de Chimie, **18**, nr. 9, 1967, p. 517
C.D. 665.644.4 :541.124

Gh. Ciuştea et I. I. Dragotă: **La synthèse et l'étude physico-chimique de certains dérivés monoiodacétiques à action cytostatique**

Le principal objectif de cet article est celui d'élucider l'origine de l'action cytostatique (y compris anti-cancéreuse) de certains indocétyle dérivés. On a étudié certains iodacétyle et bisiodacétyle dérivés imples où l'action du groupe iodacétyle (action d'alkylation) se manifeste au premier plan. On a constaté que ces produits ne possèdent pas d'action cytostatique décelable à cause de la faible capacité d'alkylation dans des conditions physiologiques (température de 37°C et pH 7). L'action cytostatique apparaît lorsque dans la molécule des iodacétyle dérivés il existe encore d'autres groupes ou structures chimiques conférant des propriétés antimétaboliques.
En introduisant le groupe iodacétyle dans les molécules qui contiennent des groupes ou des structures chimiques cytostatiques actifs (alkylants ou antimétaboliques), l'activité de ceux-ci peut être modifiée. Un tel exemple est constitué par la *N*-iodacétyle—*L*-sarcolysine dont la synthèse et l'action cytostatique constituent l'objet de cette étude. La *N*-iodacétyle-*L*-sarcolysine possède un indice thérapeutique supérieure à celui de la *L*-sarcolysine.

Rev. Chimie **18**, nr. 9, 1967 p. 521
C.D. 615.771.7—011

M. Peculea, M. Boian, C. Fătu: **Etude expérimentale du comportement thermoénergétique d'une installation de séparation isotopique**

On présente une installation destinée à l'étude et à l'expérimentation des régimes de séparation optimum ainsi que les résultats obtenus, tout en soulignant la concordance de ceux-ci avec la théorie.
Cette étude expérimentale de l'ensemble de séparation a confirmé les prévisions théoriques quant au comportement thermodynamique de celui-ci, l'équilibre thermique de la colonne et l'existence de certaines valeurs minima pour le prix de revient de l'isotope produit.
Dans la zone de ces valeurs minima, la colonne de séparation et l'ensemble des éléments composants de l'installation peuvent être opérés avec une bonne stabilité thermique dans le temps.
L'étude effectuée sur le type de la colonne offre la possibilité de réaliser des installations de séparation sotopique qui soient opérés à des paramètres économiquement optimums.

Rev. Chimie, **18**, nr. 9, 1967. 524
C.D. 621.039.31 :936,7

H. W. Unterman et Th. Mironeanu: **Contributions dans l'amélioration de la qualité de la phénoximéthyle-pénicilline**

Les auteurs ont étudié l'influence exercée par l'acide phénoxiacétique sur l'absorption de la lumière dans la pénicilline V, dans les conditions d'analyse prévues par la Pharmacopée roumaine. La présence de l'acide phénoxiacétique n'influence pas sensiblement le rapport des coefficients d'extinction spécifique à 268 n m et 274 n m, mais détermine le dépassement des valeurs admises pour ces coefficients lorsque sa concentration dépasse 0,3 % dans la pénicilline V.
On a établi un procédé simple et efficace pour l'élimination de l'acide phénoxiacétique de la pénicilline V en tant que produit fini, basé sur l'utilisation des solvents organiques sélectifs.

Rev. Chimie, **18**, nr. 9, 1967 p. 530
C.D. 615.779.932—07

C. Dumitrescu et D. Ionescu: **La couche percée. Un aspect de la fluidisation**

Les auteurs discutent les aspects particuliers de la fluidisation dans les appareils coniques et les conditions de passage chez les couches percées.
Ils analysent les paramètres caractéristiques de la couche percée, à savoir la perte de pression, la vitesse minimum de perçage, la hauteur maximum de la couche, l'angle du cône à la base, le rapport entre le diamètre du cylindre et le poinceau d'admission etc.
Les couches formées par des matériaux granulaires (semi-coke, charbon actif granulé) sont étudiées expérimentalement et on discute le domaine d'applicabilité.

Rev. Chimie **18**, nr. 9, 1967 p. 552
C.D. 66.096.5

J. Quibel*

CINETICA REFORMĂRII HIDROCARBURILOR

Dintre procedeele de obţinere a hidrogenului, a amestecului pentru sinteza amoniacului sau a alcoolului metilic, cele care reţin în mod deosebit atenţia se bazează fie pe cracarea termică sau catalitică a hidrocarburilor în prezenţa oxigenului, fie pe reformarea hidrocarburilor în prezenţa vaporilor de apă. Cel de-al doilea procedeu este mai des utilizat dacă se dispune de materii prime, ca gaze naturale, gaze de rafinărie sau nafta-fracţiuni lichide de hidrocarburi.

Iniţial reformarea catalitică la presiunea atmosferică a fost utilizată în cazul gazului natural şi apoi a fost aplicată cu succes la gazul de rafinărie, la presiune mai ridicată, fapt care a permis micşorarea volumului de instalaţie.

Folosirea fracţiunilor lichide de hidrocarburi în procesul de reformare la presiune ridicată, se realizează cu un bilanţ energetic superior, dar necesită folosirea unor catalizatori activi.

Găsirea de catalizatori activi şi selectivi, a necesitat multe încercări datorită faptului că, alături de produsele gazoase, volatile, se formează gudroane, care, adsorbindu-se puternic pe suprafaţa catalizatorului, se transformă în cocs. În acest fel activitatea catalizatorului scade repede, şi de aceea el trebuie regenerat.

Catalizatorii folosiţi în acest proces trebuie să aibă un stadiu de activitate constantă cît mai mare, şi obosirea lor progresivă să fie cît mai mică, pentru a nu fi obligaţi de a schimba prea des şarja de catalizator. În unităţile mari, de producţie, ca de exemplu în cele de amoniac, aceasta duce la creşterea preţului produsului finit.

În ceea ce ne priveşte primele noastre cercetări au fost făcute în anul 1955 şi aproximativ numai de 3 ani s-au găsit catalizatorii adecvaţi. Rezolvarea acestor probleme a permis trecerea la cercetarea utilizării optime a catalizatorilor, pentru a se obţine datele necesare unei bune dimensionări a instalaţiei industriale. Acest studiu a fost cu atît mai necesar cu cît realizarea acestor unităţi industriale cere investiţii importante.

Utilizarea optimă a catalizatorilor se poate realiza numai dacă se cunoaşte modul de desfăşurare a reacţiei, în funcţie de parametrii care guvernează procesul. În acest scop este necesară cunoaşterea compoziţiei gazului care iese din tuburile de reacţie, în funcţie de fluxul de căldură transferată, de presiune, de conţinutul vaporilor de apă, de viteza volumară şi de caracteristicile geometrice ale reactorului.

Cinetica reacţiilor de oxidare a hidrocarburilor cu vapori de apă, pe catalizatori de Ni, a fost destul de puţin studiată datorită dificultăţilor care apar la determinarea mecanismelor de reacţie şi lipsei de informaţii privind condiţiile existente în masa catalizatorului pe măsură ce se desfăşoară reacţiile (temperatură, presiune, compoziţia amestecului gazos).

Dintre cercetătorii care au lucrat în acest domeniu se citează K. Peters, M. Rudolf, H. Poetter, A. S. Gordon, W. K. Gilliland, W. A. Reed.

În faţa dificultăţilor care apar la stabilirea unei ecuaţii de viteză utilizabilă pe întreaga lungime a reactorului catalitic, noi ne-am propus să pornim de la un număr mare de rezultate experimentale şi să definim o relaţie algebrică empirică între conţinutul metanului rezidual în gazul care trece prin reactor şi condiţiile globale de funcţionare a reactorului.

Complexitatea problemei reiese din următorul exemplu.

Dintr-un reactor industrial în care amestecul de vapori şi nafta este introdus la 300°C şi presiunea de 10 bari, s-au luat pentru analize probe de gaz de la diferite niveluri ale reactorului (3,5, 6,5 şi 8 m). Compoziţia acestor probe este următoarea:

	După 3 m	5 m	6,5 m	8 m
H_2	37,90	34,20	61,45	65,85
CH_4	15,70	25,25	9,20	6,30
C_2H_6	4,85	6,75	2,95	2,05
C_2H_4	15,75	11,40	1,10	0,75
C_3H_8	0,8	0,35	—	—
C_3H_6	10,5	2,50	—	—
C_4	0,8	1,40	—	—
CO_2	1,20	7,80	15	15,80
N_2	11,7	7,50	2,75	2,60
CO	0,8	2,85	7,55	6,65

Se constată că nafta se transformă rapid în metan, etan, etilenă, propan şi C_4. Pe măsură ce reactanţii avansează în tubul de reacţie, conţinutul de metan creşte, în timp ce conţinutul celorlalte hidrocarburi scade. Conţinutul în metan trece printr-un maxim a cărui valoare şi poziţie în tubul de reacţie depind de temperatură şi de tipul de catalizator. Se observă că în cazul catalizatorului folosit în exemplul menţionat conţinutul în metan atinge valoarea maximă

* Societatea chimică Grande Paroisse.

de 25%. Evident, dacă se folosește un alt catalizator capabil să orienteze reacția spre formarea de metan, acesta din urmă se va forma mai rapid și în cantitate mai mare decît în exemplul discutat.

IPOTEZA DE LUCRU

În acest studiu s-a considerat cazul materiei prime — nafta — cu formula aproximativă C_6H_{14}, care a fost desulfurată într-un grad avansat și apoi introdusă în tubul de reacție conținînd un catalizator pe bază de Ni.

De asemenea s-a presupus că gazul care trece prin reactor nu mai conține la ieșire ca hidrocarbură decît metan, ceea ce este o aproximație, deoarece conținutul de C_2 în gazul uscat poate să atingă 1%; hidrocarburile cu C_2 sînt contate ca echivalînd cu un volum dublu de metan.

Curba de temperatură din masa catalizatorului în funcție de lungimea reactorului prezintă o creștere rapidă la începutul reacției, care apoi devine mai lentă pe măsură ce reactanții înaintează în tubul de reacție. Dacă, de exemplu, se înmulțește cu 2 lungimea tuburilor catalitice, celelalte condiții rămînînd constante, curba de temperatură nu variază mult și de aceea se poate considera că temperatura gazului la ieșire reprezintă o bună aproximare a regimului de temperatură, care se stabilește în interiorul tubului.

Unele dintre rezultatele experimentale care se vor prezenta în cele ce urmează au fost obținute cu tuburi de diametre diferite, de lungimi diferite, pentru care debitele pe unitatea de suprafață au fost, de asemenea, diferite. S-a urmărit procentul de metan în gazul rezidual, luînd în considerare următorii parametri: catalizatorul, presiunea, temperatura catalizatorului din zona de ieșire a gazelor din reactor, viteza volumară și conținutul de vapori în amestecul reactant.

Relația dintre conținutul metanului rezidual în gazul efluent și condițiile globale de funcționare ale reactorului s-a presupus a fi descrisă de o ecuație generală de forma:

$$x = KF(\theta), G(p), H(c), J(Vv) \qquad (1)$$

în care:

- x este presiunea parțială a metanului la ieșirea din reactor;
- K — o constantă care depinde de catalizator;
- $F(\theta)$ — o funcție care face să intervină temperatura catalizatorului din zona de ieșire a gazelor din reactor;
- $G(p)$ — o funcție care face să intervină presiunea totală la ieșirea din reactor;
- $H(c)$ — o funcție care depinde de proporția vaporilor de apă în amestecul de reacție, c fiind raportul numărului de moli de vapori de apă pe atomul de carbon;
- $J(Vv)$ — o funcție care face să intervină viteza volumară globală care se calculează în litri de nafta introduși în reactor pe litrul de catalizator.

Motivele pentru care au fost alese mărimile din relația (1) se bazează pe următoarele observații:

Constanta K. Reacțiile care se produc în reactor fiind numeroase, fiecare catalizator exercită asupra fiecăruia dintre ele o activitate și selectivitate bine definită, funcție de structura sa fizică (porozitate, suprafață specifică) și de compoziția sa chimică. Am exprimat influența acestor diferiți factori prin constanta K care va trebui desigur să varieze de fiecare dată cînd se modifică catalizatorul și care poate, de asemenea, varia puțin de la un lot la altul, dacă condițiile de fabricare a catalizatorului nu sînt riguros constante.

Temperatura. Se admite că ea intervine într-o ecuație exponențială ca în ecuațiile vitezei de reacție.

Presiunea. Pentru explicarea influenței presiunii asupra procesului de reformare, s-a căutat o funcție simplă care să pună de acord diferitele rezultatele experimentale obținute în intervalul 1—100 bari.

Conținutul de vapori de apă. S-a căutat, de asemenea, o funcție simplă care să arate influența conținutului de vapori de apă în amestecul de reacție. Raportul molar vapori de apă/hidrocarbură a fost ales în limitele următoarelor condiții experimentale: $1 < c < 5$.

Viteza volumară. S-a căutat o funcție simplă care să țină seama de reazultatele experimentale obținute în cazul în care viteza volumară variază între 0,2 și 1,5.

DETERMINAREA FUNCȚIILOR

1. Influența temperaturii

Pentru determinarea ecuației $F(\theta)$ se iau în considerare rezultatele experimentale obținute pentru diversele valori ale lui θ cuprinse între 700 și 850°C, presiunea în sistem fiind de 10, 20 și 30 bari, iar ceilalți parametri rămînînd constanți și egali cu unitatea. Ecuația $F(\theta)$ se poate scrie:

$$F(\theta) = \frac{1}{1\,350} e^{\frac{6\,700}{T}} \qquad (2)$$

unde T reprezintă valoarea lui θ exprimată în °K.

Tabela 1

θ	$F(\theta)$ experimental	$F(\theta)$ după ecuația (2)
750	0,525	0,525
755	0,515	0,51
760	0,495	0,50
800	0,515	0,39
810	0,405	0,36
820	0,364	0,35
825	0,294	0,34

În tabela 1 sînt indicate valorile funcției $F(\theta)$ deduse din rezultatele experimentale și cele obținute prin aplicarea ecuației (2), pentru diferitele valori ale lui θ, presiunea în sistem fiind de 20 bari.

2. Influența presiunii

Pentru domeniul de presiune cuprins între 1 și 100 bari, se constată că o ecuație de forma:

$$G(p) = \frac{ap^2}{1 + bp}$$

arată influența presiunii asupra desfășurării procesului. Se găsește ecuția:

$$G(p) = \frac{3\,p^2}{1\,000 + 200\,p} \qquad (3)$$

În tabela 2 (coloana 2) sînt înscrise valorile presiunii parțiale a metanului x la ieșirea din reactor, obținute experimental pentru condițiile de 780°C, conținut de vapori de apă în amestecul de reacție $c = 3$ și viteza volumară $Vv = 1$. În coloana 3 sînt date valorile lui x obținute prin calcul, prin aplicarea ecuației (3), considerîndu-se celelalte funcții din ecuația (1) egale cu unitatea.

Tabela 2

Presiunea totală la ieșire, bari	$x = p\mathrm{CH_4}$ experimental	$x = p\mathrm{CH_4}$ din calcul
1	0,0031	0,003
10	0,223	0,250
20	0,8	0,86
30	1,7	1,7
96	9,6	9,5

3. Influența conținutului de vapori de apă

Un număr însemnat de rezultate experimentale au arătat că, în primă aproximație, $H(c)$ este o funcție liniară de c, care poate fi scrisă sub forma:

$$H(c) = \alpha\,(1 - \beta c) \qquad (4)$$

unde $\beta = 0{,}145$ pentru cazul în care c este cuprins între 1 și 5.

Evident, în afara acestor limite, funcția trebuie să fie diferită, deoarece $H(c)$ nu poate fi nulă pentru cazul cînd $c = \frac{1}{\beta} = 1$.

4. Influența vitezei volumare

În limitele condițiilor experimentale, în care Vv variază de la 0,2 la 1,4, funcția $j(V_v)$ este:

$$J(Vv) = 1 + 0{,}1\,Vv \qquad (5)$$

Evaluarea variației parametrilor care intervin în procesul de reformare, cu ajutorul funcțiilor indicate permite în continuare calcularea conținutului de metan rezidual la ieșirea din reactor. De exemplu formula semiempirică care se folosește pentru calcularea conținutului metanului rezultat la reformarea C_6H_{14} în condițiile industriale, adică:

$$\begin{aligned} 700 &< \theta < 850°C \\ 1 &< p < 100 \text{ bari} \\ 1 &< c < 5 \\ 0{,}2 &< Vv < 1{,}4 \end{aligned}$$

poate fi scrisă în modul următor:

$$x = Ke^{\frac{6\,700}{T}}\left(\frac{3\,p^2}{1\,000 + 20\,p}\right)\cdot(1 - 0{,}145\,c)\cdot(1 + 0{,}1\,Vv) \qquad (6)$$

în care K depinde de unitățile alese și de tipul catalizatorului folosit.

REZULTATE EXPERIMENTALE

Relația (6) care exprimă valoarea lui x în cazul în care se cunosc valorile lui T, p, c, și V_v este un model matematic simplu pe care noi îl completăm cu experiențe complimentare. Pentru a sesiza bine sensul fenomenelor în procesul de reformare a hidrocarburilor în prezența vaporilor de apă, indicăm cîteva rezultate experimentale, luîndu-se în considerare temperatura, presiunea și conținutul de vapori.

Influența temperaturii. Considerăm cazul rezultatelor obținute în experiențele efectuate la presiunea de 10 bari, viteză volumară 0,7 cm^3/cm^3 catalizator, conținutul de vapori de apă în amestecul de reacție $c = 4$ și temperatura reactanților la intrarea în reactor de 300°C. Se constată că la 800°C conținutul de metan rezidual este de 7,5% la 780°C el devine 9% și la 750°C este de 13%, ceea ce arată că variația conținutului de metan rezidual este foarte sensibilă cu variația temperaturii.

Pentru cazul cînd procesul se realizează la presiunea de 30 și respectiv 100 bari, fenomenul este de același tip.

Influența presiunii. Pe măsură ce presiunea la care se realizează procesul crește, conținutul metanului în gazul rezidual crește, așa cum prevăd legile echilibrelor chimice. De exemplu la 780°C și pentru $c = 3$, conținutul în metan este de 0,6% la presiunea atmosferică; el devine 9% cînd presiunea este mărită la 30 bari și 19% la 100 bari.

Datele menționate arată că trebuie făcut un compromis între creșterea presiunii, care are ca efect practic creșterea grosimii pereților reactorului de reformare, și cîștigul de energie rezultat din comprimarea gazului.

Influența conținutului de vapori de apă. În cazul în care procesul se realizează la presiunea de 30 bari, la viteza volumară de 1 cm^3/cm^3 catalizator și temperatura la ieșirea gazelor din reactor este de 780°C, se constată că pe măsură ce conținutul de vapori în amestecul de reacție crește de la $c = 2$ la $c = 5{,}5$, conținutul de metan în gazul rezidual scade pînă la 10 și respectiv 6%.

Deci, se observă că pentru a păstra un procent constant de metan în gazul rezidual este necesar să se micșoreze conținutul de vapori în amestecul de reacție și să se mărească temperatura. De exemplu dacă este necesar ca în gazul ce iese din reactor conținutul de metan să fie de 8%, se poate lucra

cu un conținut de vapori de apă, în amestecul reactant de $c = 3{,}5$ și temperatura de 780°C. În schimb, dacă se lucrează la 800°C, pentru a păstra constant conținutul de metan, este necesar să se scadă conținutul vaporilor de apă pînă la valoarea $c = 3$.

Creșterea temperaturii mărește costul de investiție prin faptul că la temperaturi mai mari de 800°C rezistența mecanică a reactorului de reformare descrește rapid, în schimb pierderea se compensează pe seama cantității vaporilor de apă condensați. Evident, pentru determinarea condițiilor optime trebuie făcut un bilanț de ansamblu.

UTILIZAREA ECUAȚIEI CINETICE

Odată determinată experimental constanta K pentru un tip de catalizator bine definit, ecuația cinetică discutată ne permite să calculăm conținutul de metan în gazul rezidual dacă se dau: presiunea, viteza volumară, conținutul de vapori de apă în amestecul de reacție și temperatura gazelor la ieșirea din reactor. La efectuarea acestui calcul se neglijează influența gradului de transfer de căldură de-a lungul reactorului. Un grad de transfer foarte ridicat la începutul reacției îi mărește viteza și produce în mod normal o scădere a conținutului de metan în gazele reziduale; din contră, un grad de transfer foarte mic nu va permite obținerea rezultatului calculat. Ecuația este utilizabilă cu o bună precizie numai în cazul unui grad de transfer utilizat în mod obișnuit pe scară industrială, nu prea ridicat, pentru a nu produce cracarea pînă la apariția carbonului și totuși suficient de ridicat pentru a obține un randament optim.

Dacă se utilizează un ordinator pentru a defini instalația industrială conținînd cuptorul, schimbătoarele de căldură și reactorul catalitic, utilizarea ecuației cinetice permite cercetarea dimensiunilor acestora în condițiile de exploatare, pentru a preciza prețul minim al produsului finit. De exemplu, pentru o unitate de reformare care funcționează la presiune de 30 bari sînt necesare:

— diametrul interior al tuburilor din reactorul catalitic 95 mm;

— lungimea 8 m;

— viteza volumară 1 cm^3 nafta/cm^3 catalizator sau 1 700 $Nm^3.h/m^3$ catalizator;

— conținutul vaporilor de apă în amestecul de reacție $c = 3$;

— hidrogenul de reciclu pentru hidrogenarea sulfului 0,1 mol/mol nafta;

— temperatura de intrare 500—550°C;

— temperatura de ieșire 800°C;

— conținutul de metan rezidual în gazul uscat 7%;

— temperatura la exteriorul tubului din reactorul catalitic maximum 880°C.

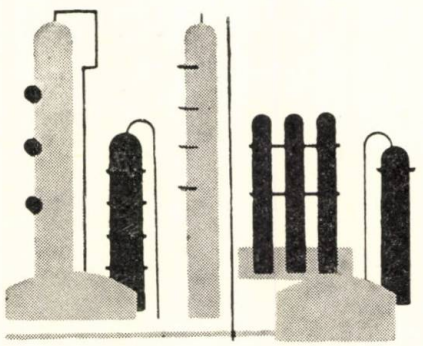
Gradul de transfer de căldură maxim, exprimat în procente din căldura totală transferată, este:

0—1 m	35
1—2 m	25
2—3 m	16
3—4 m	10
4—5 m	7
5—6 m	4
6—7 m	2
7—8 m	1

Prin utilizarea ecuației cinetice stabilite se poate prevedea instalația care funcționează cu un randament optim.

CONCLUZII

Lucrările pe care noi le efectuăm în prezent ne vor permite să cunoaștem nu numai compoziția gazului la ieșirea din reactor, în funcție de condițiile medii la care el este supus, ci și mersul diverselor reacții pe întreaga lungime a tuburilor catalitice, cu scopul de a studia în particular rolul catalizatorului în diversele stadii ale reacției. Aceasta va permite optimizarea reactoarelor cu o precizie mai mare.



Gh. Ciuştea şi I. I. Dragotă

SINTEZA ŞI STUDIUL FIZICO-CHIMIC AL UNOR DERIVAŢI MONOIODACETICI CU ACŢIUNE CITOSTATICĂ

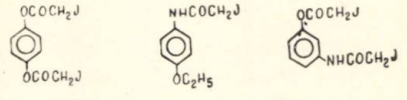
În această lucrare s-a urmărit explicarea originii acţiunii anticanceroase constatată la unii derivaţi ai acidului monoiodacetic şi obţinerea de noi derivaţi monoiodacetici cu acţiune citostatică superioară.

În anul 1950, O. Costăchel şi colaboratorii [1] au constatat că bis-monoiodacetilstilbestrolul prezintă activitate citostatică. O. Friedman şi colaboratorii [2, 3] au găsit la *N*-monoiodacetilfenilalanina activitate citostatică ridicată faţă de tumorile animalelor de experienţă (sarcom 180), observînd, în acelaşi timp, inactivitate la derivaţii similari ai altor aminoacizi.

Substanţele anticanceroase, indiferent de originea şi de structura chimică, după mecanismul de acţiune pot fi grupate în două mari clase: antimetaboliţi şi alchilanţi. S-a constatat experimental că intensitatea efectului citostatic produs de o moleculă bialchilantă este comparabilă cu intensitatea efectului citostatic produs de cîteva sute de molecule monoalchilante, datorită faptului că bi- şi polialchilanţii pot realiza legături în cruce (cross-linking) între moleculele nucleoproteice.

În prima etapă s-au cercetat derivaţi cît mai simpli la care să se manifeste în principal acţiunea alchilantă. Astfel s-au determinat capacitatea de alchilare şi activitatea anticanceroasă la următorii trei iodacetilderivaţi:

— *N*-iodacetil-4-etoxiaminobenzenul, IOB 130;
— 1,4-bis(monoiodacetoxi)benzenul, IOB 129;
— *N*-iodacetil-3-iodacetoxiaminobenzenul, IOB 131;



IOB 129 IOB 130 IOB 131

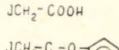
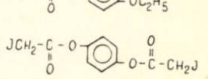
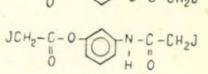
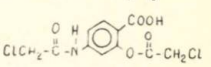
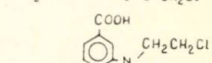
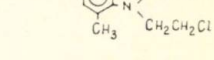
comparativ cu o azotiperită luată ca etalon: acidul 4-metil-3-*N*-bis(2-cloretil)-aminobenzoic (IOB 82; tabela 1, nr. 6), o substanţă deosebit de activă şi comparativ cu *N*-cloracetil-3-cloracetoxi-4-carboxiaminobenzenul (IOB 115; tabela 1 nr. 5), un bis-derivat al acidului monocloracetic, care este practic inactiv pe tumorile de experienţă.

Capacitatea de alchilare în condiţii fiziologice (*p*H = 7 şi 37°C) se testează indirect prin măsurarea vitezei de hidroliză a legăturii carbon-halogen [4, 5, 6, 7].

Determinarea procentelor de legături carbon-halogen hidrolizate s-a făcut prin titrarea potenţiometrică a anionilor de halogen. Există un paralelism între viteza de hidroliză şi viteza de alchilare a substanţelor proteice, hidroliza fiind de fapt o alchilare a moleculelor de apă. În tabela 1 este redat procentul legăturilor carbon-halogen hidrolizate în condiţii-standard.

Tabela 1

MEDIU DE HIDROLIZĂ ACETONĂ-APĂ (1—1), TEMPERATURA DE HIDROLIZĂ 66°C

Nr.	Substanţa	Procente de legături carbon-halogen hidrolizate	
		după 30 min	după 60 min
1		1,5	4
2		0,6	2
3		0,7	2,5
4		1	3
5		0,5	1,3
6		57,8	69

Evaluarea capacităţii de alchilare prin metoda polarografică s-a experimentat pentru prima dată în domeniul citostaticelor cu ocazia studiilor legate de iodacetilderivaţi. S-a constatat că potenţialul de semiundă este cu atît mai mic, cu cît viteza de hidroliză (capacitatea de alchilare) a moleculelor de apă este mai mare. Această corelaţie se datoreşte dependenţei care există între energia legăturii carbon-iod, viteza de hidroliză şi potenţialul de semiundă. Cu cît energia legăturii carbon-iod este mai mică, cu atît viteza de hidroliză este mai mare, iar potenţialul de semiundă este mai mic.

În cazul azotiperitelor este cunoscut că dacă procentele legăturii carbon-halogen hidrolizate în condiţii-standard după 30 min sînt mai mici de 20, azotiperitele respective sînt citostatic inactive [8]. Această situaţie s-a constatat şi la derivaţii iodacetilaţi menţionaţi în tabela 1, care la experimentarea biologică (pe tumorile animalelor de experienţă) s-au dovedit a fi practic inactivi.

Din acest motiv s-a tras concluzia că activitatea citostatică a unora dintre derivaţii monoiodacetici,

de exemplu: ai stilbestrolului sau ai fenilalaninei, s-ar datora mai puţin acţiunii alchilante a grupării monoiodacetil, cît mai ales caracterului antimetabolic al acestor derivaţi. Deşi gruparea monoiodacetil nu este purtătoarea unei acţiuni anticanceroase, evidente, prin grefarea pe molecule citostatic active, poate determina diminuarea sau creşterea activităţii citostatice a acestor substanţe, probabilitatea cea mai mare fiind cea de potenţare a activităţii citostatice. În acest sens a fost sintetizată *N*-monoiodacetil-*L*-sarcolizina (IOB 120) — o substanţă nouă cu indice terapeutic superior *L*-sarcolizinei. În tabela 2 este redată activitatea anticanceroasă a *N*-monoiodacetil-*L*-sarcolizinei [9].

Tabela 2

ACTIVITATEA ANTITUMORALĂ
A DERIVATULUI *N*-IODACETIL-*L*-SARCOLIZINĂ

Nr.	Tumora	Doza administrată, mg/kg/zi	Durata tratamentului, zile	Activitatea antitumorală		
				T/C *	inhibiţie, %	convenţional
1	Sarcom Jensen	1,5	14	0,007	99	+++
2	Sarcom 45	6	14	0,08	92	+++
3	Carcinom Walker 256	6	14	0,04	95	+++
4	Carcinom Guérin T 8	6	14	0,02	97	+++
5	Hepatom **RSI**	6	14	0,02	97	+++
6	Carcinom Ehrlich**	5	7	—	100	+++
7	Carcinom OIA	6	7	—	100	+++

* T = greutatea medie a tumorilor tratate.
C = greutatea medie a tumorilor-martor (de control).
** Substanţa a fost administrată intratumoral.

O cantitate de 1,50 mg iodacetil-*L*-sarcolizină produce acelaşi efect pe tumora Jensen pe care îl produce 0,5 mg *L*-sarcolizină. Doza letală 50% (DL_{50}) este pentru iodacetil-*L*-sarcolizina 35 mg/kg, iar pentru *L*-sarcolizina 6 mg/kg. De aici rezultă un indice terapeutic pentru iodacetil-*L*-sarcolizina de 2 ori mai mare decît pentru *L*-sarcolizina. Se menţionează că în literatura de specialitate sînt descrişi numeroşi derivaţi *N*-acilaţi ai sarcolizinei [10]. În general ei sînt mai puţin activi decît sarcolizina, cu excepţia *N*-formilsarcolizina [11], care prezintă o activitate analogă sarcolizinei [12]. E. N. Skodinskaia şi colaboratorii [13] au sintetizat o substanţă foarte apropiată de *N*-monoiodacetil-*L*-sarcolizina, şi anume esterul izopropilic al *N*-monoiodacetil-*DL*-sarcolizinei. Această substanţă s-a dovedit puţin activă. Şi în cazul sarcolizinei esterii sînt mai puţin activi decît sarcolizina însăşi, iar racematul este mai puţin activ decît izomerul *L* [14, 15, 16].

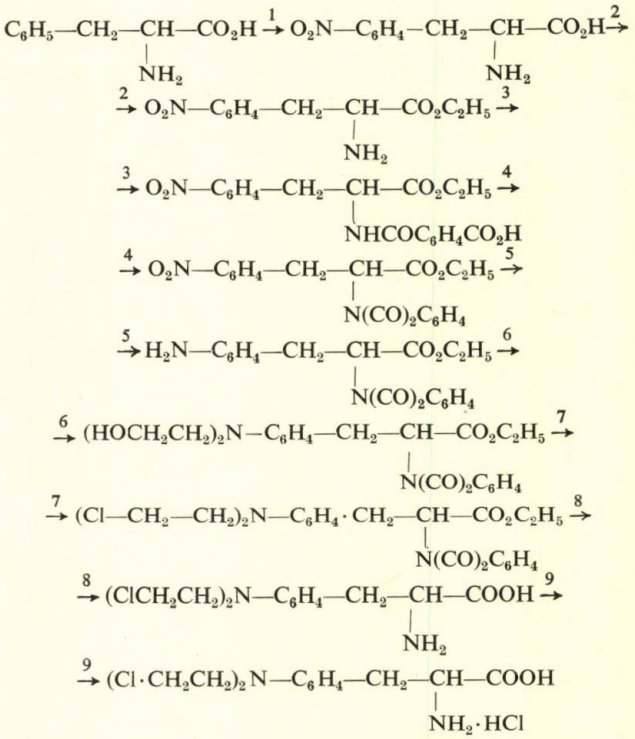
S-a constatat că gruparea monoiodacetil prezintă o capacitate mică de alchilare în condiţii-standard, fapt confirmat şi de inactivitatea citostatică a majorităţii mono- şi bis-monoiodacetilderivaţilor.

Activitatea citostatică a monoiodacetilderivaţilor proveniţi de la dietilstilbestrol, fenilanalină etc. trebuie atribuită în primul rînd caracterului antimetabolic al acestor substanţe şi mai puţin activităţilor alchilante.

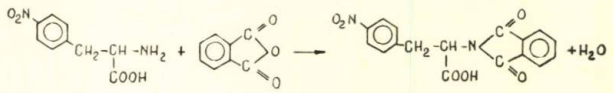
S-a realizat şi caracterizat *N*-monoiodacetil-*L*-sarcolizina, citostatic nou cu un indice terapeutic superior sarcolizinei.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. *Obţinerea L-sarcolizinei.* *L*-sarcolizina a fost preparată după metoda Bergel şi Stock [17] simplificată şi îmbunătăţită. Metoda lui Bergel şi Stock constă în următoarele succesiuni de reacţii:

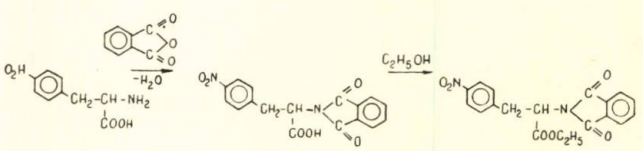


Această metodă s-a simplificat realizînd trecerea de la 4-nitrofenilalanina la *N*-ftatil-4-nitrofenilalaminat de etil în două faze în loc de trei, conform schemei:



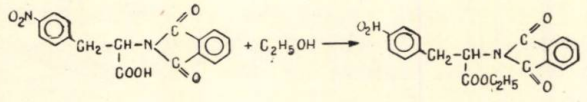
Reacţia de ftalimidare a fost realizată direct fără separarea *N*-ortocarboxibenzoilfenilalaninei prin efectuarea ftalimidării în mediu de dioxan anhidru la 100°C. În urma simplificărilor şi perfecţionărilor aduse metodei Bergel şi Stock şi la celelalte faze, s-a obţinut transformarea *L*-fenilalaninei în *L*-sarcolizină cu un randament general de 20%, faţă de 11% obţinut după metoda Bergel şi Stock nemodificată. În cele ce urmează este redată transformarea nitrofenilalaminei în *N*-ftaloil-4-nitrofenilalaninatul de etil după metoda simplificată şi îmbunătăţită.

1.1. Obţinerea 4-nitro-*N*-ftalil-*L*-fenilalaninei:



Într-un balon KPG de 6 000 m^3 prevăzut cu agitare, dispozitiv ASTM (dispozitiv pentru separarea apei antrenate cu benzen sau alt solvent nemiscibil cu apa și mai puțin dens decît ea), cu refrigerent cu reflux și termometru, se introduc 500 g de 4-nitro-*L*-fenilalanină și 3 000 cm^3 dioxan anhidru. Se distilă 1 000 cm^3 dioxan, evacuîndu-se prin dispozitivul ASTM. Se răcește masa de reacție și se introduc 385 g anhidridă ftalică și 1 000 cm^3 dioxan anhidru. Se reîncălzește baia la 155—160°C, evacuîndu-se prin dispozitivul ASTM încă 1 000 cm^3 dioxan timp de 2—3 ore. Se mai introduc 1 000 cm^3 dioxan anhidru și se distilă în continuare încă 2 300—2 400 cm^3 dioxan. Se răcește adăugîndu-se 1 500 cm^3 apă distilată sub agitare. Se neutralizează cu 290 g $NaHCO_3$, pînă la pH = 6,5—7. Se decolorează cu 40 g cărbune activ sub agitare timp de 10 min, la temperatura minimă de +30°C, pentru a nu precipita sarea de Na a 4-nitro-*N*-ftalil-*L*-fenilalaninei, apoi se filtrează la vid. Se spală cărbunele cu 250 cm^3 apă. Se adaugă 1 000 g gheață, și sub agitare se acidulează la pH = 1,5. Prin filtrare la rece și uscare se obțin 745 g (η 92%) 4-nitro-*N*-ftalil-*L*-fenilalanină cu p.t. = 182—183°C.

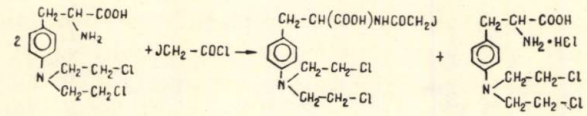
1.2. Obținerea esterului etilic al 4-nitro-*N*-ftalil-*L*-fenilalaninei:



Într-un balon de 10 000 cm^3 prevăzut cu refrigerent de reflux se introduc 250 g 4-nitro-*N*-ftaloil-*L*-alanină uscată și 6 900 cm^3 alcool etilic absolut, care conține 170—175 g acid clorhidric gazos. Soluția alcoolică se încălzește pe baie de apă menținîndu-se la reflux timp de 2 1/2 ore. Se distilă 6 500 cm^3 alcool. Produsul de reacție răcit sub agitare cristalizează. După filtrare și spălare cu alcool se obțin 770 g (η 95%) ester cu p.t. = 72—73°C.

Dacă materiile prime nu au fost suficient de pure, impuritățile pot otrăvi catalizatorul la faza de reducere. În acest caz se recomandă o recristalizare a a esterului etilic al 4-nitro-*N*-ftalil-*L*-fenilalaninei, din alcool etilic, operație care se efectuează cu un randament de 85%.

2. *Obținerea N-iodacetil-L-sarcolizinei:*



4 g *L*-sarcolizină bază pură (N_p = 9,10%, p.t. = 172—174°C) se dizolvă sub agitare în 300 cm^3 dioxan anhidru. Se introduc 0,60 cm^3 clorură de iodacetil [18]. Se agită timp de 6—7 ore pînă cînd soluția devine limpede. Amestecul de reacție este supus unei distilări în vid, temperatura soluției nedepășind 40°C. Se obține un reziduu cleios, care conține un amestec de clorhidrat de sarcolizină și de *N*-iodacetil-*L*-sarcolizină. Prin tratarea reziduului cu o soluție apoasă de acid clorhidric 7% și 200 cm^3 cloroform se obține *N*-iodacetil-*L*-sarcolizina dizolvată în cloroform, clorhidratul de sarcolizină trecînd în stratul apos. Soluția cloroformică se anhidrizează pe sulfat de sodiu anhidru, se decolorează cu cărbune și se distilă la vid. Se obțin 2,1 g *N*-iodacetil-*L*-sarcolizină cu p.t. = 131°C, iar prin dizolvare în cloroform și precipitare fracționată cu eter de petrol se realizează purificarea *N*-iodacetil-*L*-sarcolizinei, obținîndu-se 1,6 g (η 76%) cu p.t. = 138°C. Substanța este fotosensibilă. Se păstrează în stare uscată, la rece și în absența luminii. La analiza elementară s-au obținut următoarele rezultate:

— calculat: C 38,05%, H 4,04%, N 5,91%;
— găsit: C 38,20%, H 4,20%, N 5,88%.

Halogeni totali în miliechivalenți pentru gramul de substanță:

— calculat: 6,47;
— găsit: 6,50.

Bibliografie

1. Costăchel, O. și colab. Lucrare nepublicată, Institutul oncologic București, 1950.
2. Friedman, O., Fenig, S. și Somer, H. În: Proc. Am. Ass-Cancer. Res., 2, nr. 4, 1958, p. 299.
3. Friedman, O. și Rutenberg, I. În: Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 74, nr. 4, 1950, p. 764.
4. Dawis, W., Everett, J. L. și Ross, W. C. J. În: J. Chem. Soc., 1950, p. 1 331.
5. Dawis, W. și Ross, W. C. J. În: J. Chem. Soc., 1950, p .3 056.
6. Everett, J. L. și Ross, W. C. J. În: J. Chem. Soc., 1949, p. 1 972.
7. Ross, W. C. J. În: J. Chem. Soc., 1949, p. 183.
8. Greenstein, P. și Haddow, A. Advances în cancer research. I., Academic Press Inc. Published, New York, 1953, p. 421.
9. Costăchel, O. și Dobre, V. Oncologia și radiologia, VI, nr. 1, 1967, p. 1—5.
10. Berlin, A. I. și Bronovițkaia, V. P. În: J. Obsc. Him., 31, 1961, p. 1 356.
11. Cen-Bao-Cjen, Tou Hen Lian, Cjean Ciunineani, Iuan Cen și Kesine Tin Bao. În Scientica, 1959, p. 331.
12. Wu Hoan-Hsing, Chou-Chi-Chang, Sun Yen, Chiang Ping-Tung, Wang Hsiu, Shen Jung—Nian și Wang Teh-Chang-Clin, exper. on a new antineoplastic agent *N*-formyl sarcolysin, Tumor Hospital, Chinese Academy of Medical Sciences, Peking, China, 1965.
13. Skodinskaia, E. N., Vasilieva, M. N., Vasina, O. S. și Berlin, A. I. În: J. Obsc. Him., 29, 1959, p. 3 776.
14. Haddow, A. În: Ann. Rev. Biochem, 24, 1955, p. 689.
15. Larionov, L. F. Chimioterapia tumorilor maligne, Ed. medicală, 1963, p. 280.
16. Sugiura, K. În: Cancer res., supliment, 25, nr. 3, part. 2. apr. 1965, p. 494.
17. Bergel, F. și Stock, J. A. În: J. Chem. Soc., 1955 p. 1 223,
18. Abderhalden, E. și Guggenheim, M. În: Ber., 41, 1908 p. 2 853.

M. Peculea, M. Boian şi C. Fătu

STUDIUL EXPERIMENTAL AL COMPORTĂRII TERMOENERGETICE A UNEI INSTALAŢII DE SEPARARE IZOTOPICĂ

Răspîndirea şi aplicarea tot mai largă a izotopilor stabili în domenii foarte variate ale ştiinţei şi tehnicii, dar mai ales în tehnica nucleară, necesitatea producerii lor în cantităţi tot mai mari implică găsirea unor procedee de separare cît mai eficiente, precum şi optimizarea acestora în cazul industrializării lor, deoarece cele mai multe procedee industrializabile de separare izotopică sînt legate de consumuri ridicate de energie, consumuri care au o pondere însemnată în preţul de cost al izotopului.

Mai mulţi cercetători au efectuat studii teoretice privind optimizarea proceselor de separare. Aceste lucrări rezolvau problema condiţionînd, unele, un volum minim al instalaţiei [1, 2], altele luînd în considerare în plus şi energia de vehiculare a fluidelor [10, 11]. A existat şi o preocupare privind ameliorarea consumului energetic al unui proces de separare izotopică, însă vizînd în special recuperarea de căldură [3, 9].

Un studiu combinat al procesului de separare izotopică cu cel termoenergetic a demonstrat existenţa unui minim al preţului de cost al izotopului, în funcţie de un parametru comun care să caracterizeze cele două procese. Această concluzie a decurs din studiul unei instalaţii de separare izotopică cu conversie de fază [4].

Această lucrare îşi propune să confrunte aceste concluzii teoretice cu experienţă, oprindu-se asupra procesului descris într-o lucrare anterioară [4], care formează o preocupare în continuare a autorilor. În cele ce urmează, se va prezenta, deci o instalaţie destinată studiului şi experimentării regimurilor optime de separare, precum şi rezultatele obţinute, subliniindu-se concordanţa acestora cu teoria.

1. Energetica ansamblului de separare

1.1. *Principiul de lucru al coloanei de separare*

Coloana preconizată pentru studiul separării izotopice se caracterizează prin circulaţia în contracurent a două fluide, între care se realizează schimbul izotopic. Între curentul descendent — o fază lichidă — şi cel ascendent — un gaz saturat cu vaporii fazei lichide — transferul are loc prin intermediul vaporilor de la lichid la gaz sau invers.

Schimbul izotopic are loc prin distilare la interfaţa lichid — gaz şi printr-o reacţie de schimb catalizată la interfaţa gaz — solid.

Din punct de vedere termodinamic, procesul din coloană se petrece izoterm şi izobar, temperatura de reacţie fiind întotdeauna mai ridicată decît temperatura de distilare. La un astfel de proces menţinerea unei diferenţe de temperatură Δt se realizează prin introducerea şi extragerea simultană a unor fluxuri de cultură.

1.2. *Elementul de coloană*

Pentru studiul fenomenelor termodinamice care apar în coloana de separare se consideră un element de coloană de înălţime *dz*, prezentat schematic în figura 1.

Scriind bilanţul termic şi de materie pentru conturul 1—2—3—4, se obţine sistemul:

$$dG = O \tag{1}$$

$$dL = dV \tag{2}$$

$$q_c \cdot df_c - q_f df_f = G di_g + d(Vi_v) - d(Li_L) \tag{3}$$

Aceste ecuaţii stau la baza studiului termoenergetic al coloanei de separare izotopică.

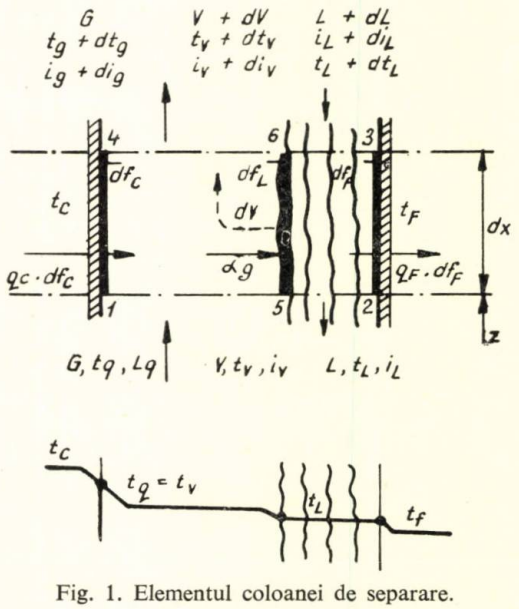


Fig. 1. Elementul coloanei de separare.

1.3. *Echilibrul termic al coloanei*

Condiţiile termodinamice din coloană sînt impuse de fenomenele de schimb izotopic. Aceasta se traduce prin aceea că:

— fenomenul trebuie să se desfăşoare izoterm şi izobar pe toată înălţimea Z a coloanei;

— schimbul izotopic trebuie să se realizeze fără un schimb propriu-zis de materie, adică:

$$\begin{aligned} di_g &= 0 \\ di_v &= 0 \\ di_L &= 0 \\ dL &= 0 \\ dV &= 0 \end{aligned} \qquad (4)$$

Starea de echilibru termic a coloanei dictată de fenomenul de schimb izotopic rezultă din (3) şi (4):

$$q_c df_c - q_f df_f = 0, \qquad (5)$$

adică, în această stare, coloana nu este un consumator propriu-zis de căldură. Ea este, în schimb, un consumator de exergie, deoarece căldura este introdusă în coloană la o temperatură t_c mai ridicată decît temperatura t_f la care este extrasă.

1.4. *Efectul de capăt al coloanei*

În practică, fluidele de alimentare nu pot fi preparate exact la parametrii stării de echilibru termodinamic. Aducerea fluidelor de la parametrii de alimentare la cei de echilibru se face cu un anumit consum de energie ΔQ şi pe o anumită porţiune a coloanei.

Acest consum de energie este:

$$\Delta Q = \int_0^z q_c df_c - \int_0^z q_f df_f \qquad (6)$$

Ei se înmagazinează în fluide pentru atingerea stării de echilibru termodinamic. Mărimea Q este o măsură a efectului de capăt al coloanei [5].

1.5. *Gradul de reversibilitate*

Pentru aducerea fluidelor de alimentare la parametri cît mai apropiaţi de cei ai stării de echilibru termodinamic, este necesară folosirea unui saturator, a unui condensator, precum şi a unor schimbătoare de căldură intermediare.

Întrucît aceste elemente ale instalaţiei reprezintă consumatori importanţi de energie, este necesar ca studiul termoenergetic să se extindă asupra întregului ansamblu saturator, coloană, condensator. Acestea vor defini conturul energetic al instalaţiei.

Pentru menţinerea parametrilor termici ai coloanei de separare se introduce fluxul de căldură Q_c, la temperatura t_c şi se extrage fluxul de căldură Q_f, la temperatura t_f. În cazul unei preparări corespunzătoare a fluidelor de alimentare se obţine sistemul:

$$\begin{aligned} Q_c &= Q_f \\ t_c &> t_f \end{aligned} \qquad (7)$$

În figura 2 este prezentată schema ansamblului de separare cu indicaţia fluxurilor de căldură şi a circulaţiei fluidelor.

Se distinge circuitul închis al vaporilor între saturator şi condensator, ei circulînd prin coloană, unde participă la schimbul izotopic.

Transformările energiei în ansamblul de separare fiind în special de natură calitativă, se va utiliza noţiunea de exergie (energie utilizabilă), care permite interpretarea concomitentă a celor două principii ale termodinamicii. Pentru a studia modul de transformare a energiei în conturul definit anterior se va utiliza ca mărime gradul de reversibilitate φ definit de raportul energiei W_2 recuperate, faţă de exergia W_1 introdusă, respectiv W_p — pierderile de exergie:

$$\varphi = \frac{W_2}{W_1} = 1 - \frac{W_p}{W_1} \qquad (8)$$

2. Optimizarea economică a instalaţiei de separare izotopică

2.1. *Criterii de optimizare*

Obţinerea izotopului la un cost minim implică un studiu amănunţit al instalaţiilor de separare izotopică, precum şi al exploatării acestora. Determinarea optimului de separare pe baza unui volum minim de instalaţie sau al unei extracţii maxime de izotop poate duce la rezultate eronate în ceea ce priveşte costul minim al izotopului produs, dacă nu se are în vedere şi consumul energetic al instalaţiei.

Prin studiul combinat al procesului de separare izotopică şi cel termoenergetic, se poate rezolva problema construcţiei şi exploatării instalaţiei de separare izotopică, astfel încît izotopul produs să se obţină la un preţ de cost minim. O analiză a structurii preţului de cost la o instalaţie de separare izotopică cu conversie de faţă arată că el are următoarea expresie [4]:

$$C = \frac{M}{(\alpha - 1)K} + N(1 - \varphi) \qquad (9)$$

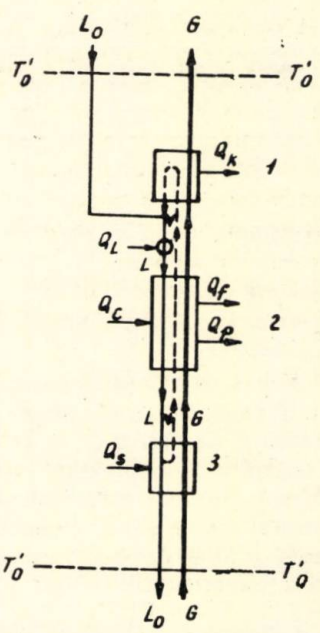


Fig. 2. Schema ansamblului de separare:
1 — condensator; *2* — coloană de separare; *3* — saturator.

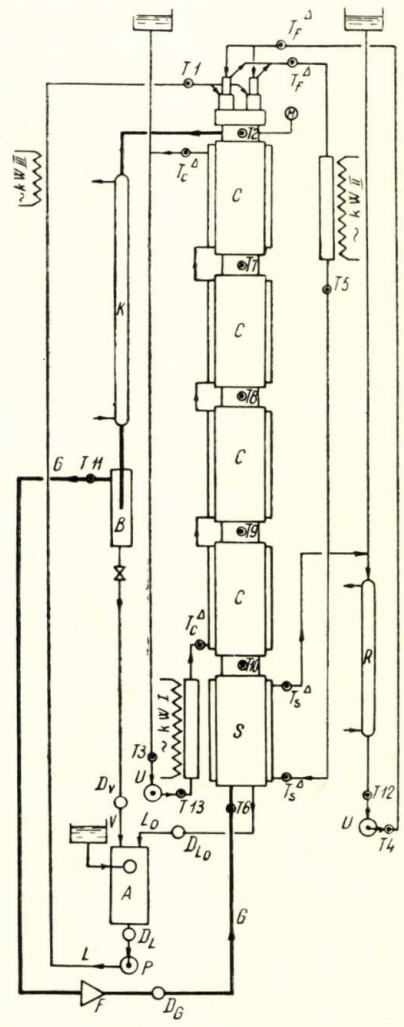


Fig. 3. Ansamblul experimental din instalație bitermă de separara:

S — saturator; *C* — coloană de separare; *K* — condensator; *T* — termometru; *M* — manometru; *D* — debitmetru; *A* — vas de alimentare cu nivel constant; *F*—compresor cu mers uscat; *P* — pompă dozatoare; *U* — pompă de recirculație; k*W* — încălzitor electric; *R* — răcitor; *B* — separator lichid.

unde:

α este constanta de echilibru;
K — viteza de reacție;
φ — gradul de reversibilitate;
N, M — constante care țin seama de specificul instalației.

Întrucît α, K și φ sînt dependente de t_L, la rîndul său și C este funcție de t_L. Existența unor valori minime ale funcției C demonstrată teoretic [4] duce la posibilitatea realizării și exploatării instalațiilor de separare izotopică de tipul prezentat, la parametrii optimi din punctul de vedere al prețului de cost, de unde importanța confirmării experimentale a acestui mod de optimizare economică.

2.2. *Descrierea instalației experimentale*

Lucrările experimentale asupra procesului termoenergetic au fost studiate pe o instalație-pilot echipată special în acest scop.

În figura 3 se prezintă schema ansamblului experimental de separare care constă, în principal din saturatorul *S*, coloana *C*, condensatorul *K*, precum și ansamblurile-anexă formate din agregate pentru vehicularea fluidelor, schimbătoare de căldură, aparate de măsură etc.

Coloana de separare izotopică [6] este formată din patru tronsoane cu o lungime totală activă de 4 m, de-a lungul căreia are loc schimbul izotopic. Saturatorul, de tip multitubular, [7] este montat la partea inferioară, iar condensatorul cu răcire în contracurent — la partea superioară a coloanei.

Gazul circulă în circuit închis. El este vehiculat de compresorul cu mers uscat *F*, prin ansamblul saturator—coloană — condensator.

Lichidul formează tot un circuit închis, fiind reciclat de o pompă dozatoare cu debit reglabil. Lichidul care alimentează coloana este în prealabil încălzit, la intrarea sa în coloană, printr-un schimbător de căldură, pentru micșorarea la minimum a efectului de capăt.

Menținerea constantă a temperaturii de reacție la nivelul catalizatorului se realizează printr-un circuit de termostatare, comandat de un sistem de reglare automată a temperaturii agentului. În același mod sînt menținute constante temperatura de distilare a filmului de lichid și cea de saturație.

Agentul de termostatare utilizat a fost difilul (73,5% difenileter și 26,5% difenil), vehiculat cu ajutorul unor pompe cu roți dințate, cu un debit care să poată asigura o diferență minimă de temperatură la capetele elementelor.

Se menționează că temperatura de termostatare a distilării și temperatura de termostatare a saturatorului are aceeași valoare nominală, dar fluxurile de căldură sînt de sensuri opuse. Se extrage căldură din coloană și se introduce în saturator. Această compensare, care a permis și o recuperare a căldurii, a mărit foarte mult și stabilitatea termică a ansamblului care s-a menținut în limitele a $\pm$ 0,2°C, reglarea făcîndu-se automat.

2.3. *Măsurarea parametrilor instalației*

2.3.1. Măsurarea temperaturilor

Au fost efectuate măsurări de temperatură în următoarele puncte ale instalației (fig. 3):

a) circuitul de gaz:
T_6 — temperatura de intrare a gazului în saturator;
T_{10} — temperatura de saturație a gazului;
T_7, T_8, T_9 — temperaturile amestecului gaz-vapori de-a lungul coloanei;
T_2 — temperatura amestecului gaz-vapori în capătul coloanei;
T_{11} — temperatura gazului la ieșirea din separatorul de lichid;
b) circuitul de lichid:
T_1 — temperatura de intrare a lichidului în preîncălzitor;
c) agenții de termostatare:
T_3, T_{13} — temperatura difilului la catalizator;
T_4, T_{12} — temperatura difilului la filmul de lichid;
T_5 — temperatura difilului la intrarea în saturator.

Măsurările și înregistrările s-au efectuat cu o punte multicanal cu compensare electronică automată

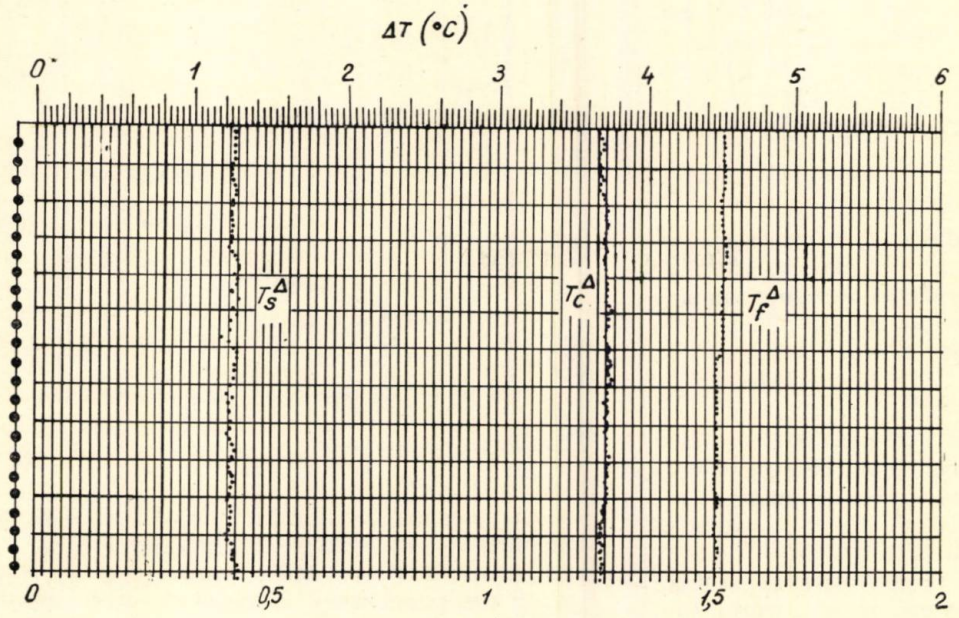


Fig. 4, *a*.

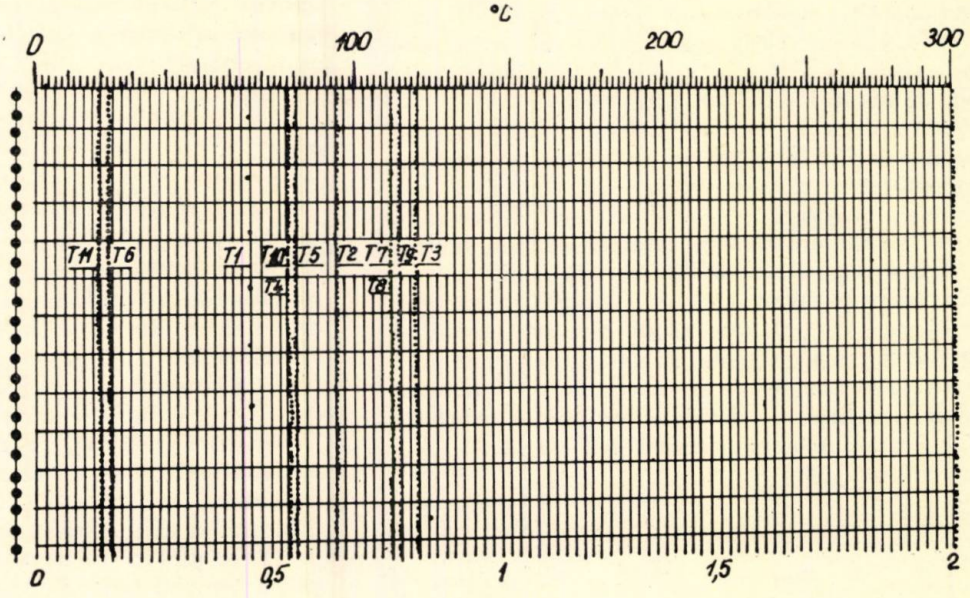


Fig. 4, *b*.

traductoarele folosite fiind termorezistente de Pt—100 Ω.

2.3.2. Măsurarea diferenţelor de temperaturi

Pentru stabilirea fluxurilor de căldură introduse şi extrase din proces, a fost necesară măsurarea unor diferenţe de temperaturi între intrarea şi ieşirea agentului de termostatare din conturul energetic studiat. Astfel s-au măsurat diferenţele între temperatura de intrare şi ieşire a agentului de termostatare la catalizator, saturator şi film. Măsurarea s-a efectuat folosind drept traductoare de temperatură termistoare, montate diferenţial într-o punte multicanal cu compensare electronică automată [8]. Măsurarea şi înregistrarea s-au făcut cu o precizie de 0,1%, la temperaturi de lucru cuprinse între 50 şi 140°C.

În figurile 4 *a* şi 4 *b* se prezintă exemple asupra înregistrărilor de temperaturi şi diferenţelor de temperaturi, evidenţiindu-se stabilitatea termică a instalaţiei.

2.3.3. Măsurarea debitelor fluidelor

Debitele de lichid au fost măsurate volumetric în punctele indicate în figura 3, astfel:

D_v — debitul vaporilor rezultaţi din condens;

D_{L_0} — debitul lichidului extras din saturator;

D_L — debitul lichidului de alimentare a coloanei.

Debitul de gaz D_G a fost măsurat printr-un debitmetru diferenţial, adaptat special acestui scop. Debitele agenţilor de termostatare au fost stabilite prin ridicarea caracteristicilor de debit ale pompelor volumice utilizate.

2.3.4. Măsurarea presiunilor

Presiunea în instalație a fost menținută constant în tot intervalul de experimentare la valoarea de 1,5 kgf/cm². S-au folosit manometre de clasa de precizie 0,6 pentru măsurarea presiunilor caracteristice procesului și manometre industriale pentru restul presiunilor.

2.3.5. Măsurarea energiei electrice

Energia electrică introdusă în corpurile încălzitoare s-a făcut cu contoare etalonate cu clasa de precizie 1,0. Datele asupra energiei introduse, stabilite pe această cale, au fost corelate cu cele calculate din fluxurile de căldură intrate în proces.

2.4. *Regimurile experimentale*

Alegerea regimurilor de experimentare s-a făcut astfel ca ele să acopere toate domeniile de temperaturi, de diferențe de temperaturi și de debite situate în zonele de minim ale curbei prețului de cost stabilite în literatura de specialitate [4].

S-au experimentat 24 de regimuri termice rezultate din combinarea a șase valori pentru temperatura de termostatare a filmului de lichid (50, 60, 70, 80, 90, 100°C), două valori pentru diferențele de temperaturi $\Delta t = T_c - T_f$ (20 și 40°C), precum și două debite de gaz (0,1 și 0,2 kmol/h).

Pentru determinarea optimului de funcționare a instalației a fost studiată în prealabil comportarea termoenergetică a ansamblului. În figura 5 este prezentată variația fluxurilor de căldură măsurate în funcție de regimul termic, caracterizat prin temperatura de termostatare a filmului de lichid t_f.

Deoarece în cursul experiențelor, pentru un grup de regimuri, debitul nominal de gaze nu a putut fi menținut riguros constant, în figură este prezentată variația raportului Q/G, în funcție de t_f. Prin acest mod de reprezentare s-a redus împrăștierea punctelor din diagramă, abaterea maximă față de medie fiind inferioară lui $\pm 5\%$.

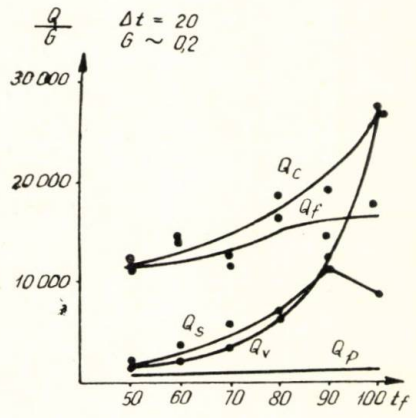


Fig. 5. Variația fluxurilor de căldură în funcție de regimul termic caracterizat de temperatura t_f:

Q_c — fluxul de căldură introdus în coloană; Q — fluxul de căldură extras din coloană; Q_p — pierderile de căldură ale coloanei; Q_s — fluxul de căldură introdus în saturator; Q_v — căldura necesară evaporării cantității de vapori care saturează gazul la starea de echilibru din coloană.

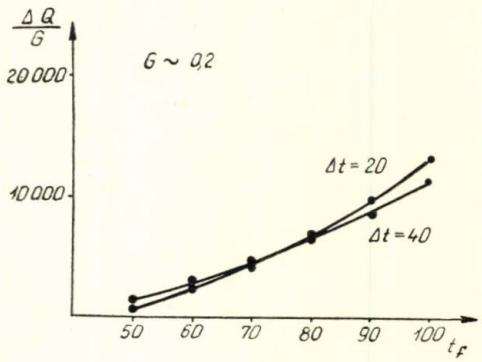


Fig. 6. Variația efectului de capăt cu temperatura.

Studierea diagramelor din figura 5, care reprezintă comportarea termoenergetică a ansamblului de separare, permite să se tragă următoarele concluzii:

a) Din paralelismul curbelor Q_c și Q_f, care se menține pe toată plaja de temperaturi $t_f < 85°C$, reiese că se stabilește un echilibru termic, caracterizat prin relația:

$$\int_0^z q_c \, df_c - \int_0^z q_f \, df_f = 0 \qquad (10)$$

Diferența dintre Q_c și Q_f reprezintă pierderea de căldură Q_p a coloanei și deci căldura introdusă Q_c devine egală cu suma $Q_f + Q_p$, extrase din contur. Aceasta aduce confirmarea experimentală a echilibrului termic din coloană definit prin studiul teoretic de relația (5).

b) Consumul de căldură pentru coloană și saturator crește o dată cu creșterea temperaturii de lucru.

Abaterea curbei Q_s, pentru temperaturi $t_f > 85°C$, se datorește faptului că de aici începe să fie depășită capacitatea saturatorului, iar gazul nu mai poate fi saturat la parametrii ceruți de proces [7].

Curba căldurii Q_f extrasă de agentul de termostatare a filmului prezintă pentru $t_f > 85°C$ o tendință evidentă de scădere. Acest lucru se datorește faptului că gazul, insuficient saturat cu vapori la nivelul saturatorului, își continuă procesul de saturare în coloană, pe seama filmului de lichid. Apare deci un pronunțat efect de capăt, care se traduce printr-o modificare a parametrilor stărilor termodinamice prin care a fost definit echilibrul termic al coloanei și a cărui consecință este îmbunătățirea procesului de schimb izotopic.

Din analiza curbei Q_v se poate trage o concluzie importantă în ceea ce privește dimensionarea saturatorului coloanei, și anume el poate satura gazul, la parametrii ceruți de proces, numai în domeniul în care:

$$Q_s > Q_v$$

Mărimea efectelor de capăt este funcție de construcția instalației, de regimul termodinamic și de modul în care au fost conduse experiențele. Pe baza datelor experimentale, efectele de capăt prezintă variația din figura 6.

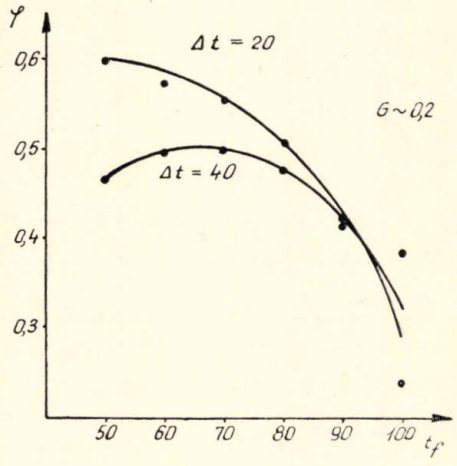


Fig. 7. Variația gradului de reversibilitate φ cu temperatura t_f.

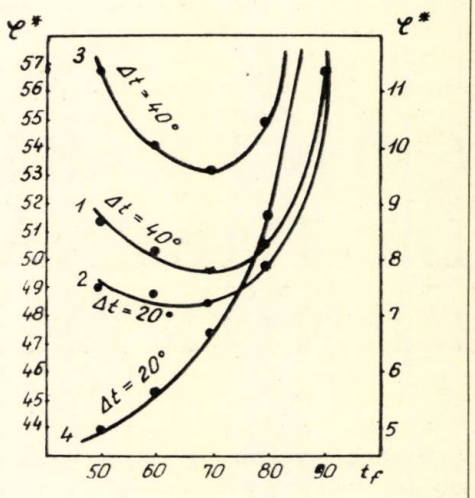


Fig. 8. Variația prețului de cost echivalent cu temperatura:
1, 2 — investiție preponderentă;
3, 4 — consum energetic preponderent.

Se constată că ele cresc cu temperatura de funcționare a coloanei, diferența de temperatură Δt avînd, în schimb, o influență, practic, neglijabilă. Experimental se mai constată că efectele de capăt cresc și cu debitul de gaz.

c) Pe baza datelor obținute experimental s-a calculat variația gradului de reversibilitate φ cu temperatura t_f luînd ca parametru diferența de temperaturi Δt și debitul de gaz G. Curbele rezultate sînt prezentate în figura 7.

Se constată o corespondență perfectă între alura acestor curbe cu cele teoretice, prezentate în literatura de specialitate [4]. Aceasta confirmă ipotezele făcute asupra comportării termodinamice a ansamblului.

d) Plecînd de la relația (9) se poate defini un preț de cost echivalent, sub forma:

$$C_e = \frac{1}{(\alpha - 1)\,K} + A\,(1 - \varphi) \qquad (11)$$

Variația acestuia în funcție de temperatura de termostatare t_f este prezentată în figura 8.

Din această figură reiese că familia de curbe 1—2 este calculată luînd pentru coeficientul A valori care corespund ipotezei unor investiții preponderente, iar familia de curbe 3—4 pentru cazul preponderenței, consumurilor energetice. Parametrul curbelor este diferența de temperatură Δt.

Se constată existența unor minime ale prețului de cost echivalent în modul prevăzut teoretic. Valoarea lor crește cu parametrul Δt, iar poziția lor dă indicații asupra alegerii parametrilor regimului economic optim de funcționare a instalației.

Pentru stabilirea prețului de cost al izotopului produs în cazul unei instalații industriale și care nu poate fi dedus din valoarea lui C_e, este necesară determinarea constantelor M și N, care intervin în relația (9). În structura acestora intră investițiile specifice, volumul instalației, cantitățile și costurile specifice ale diverselor forme de energie introduse în proces. Din acest motiv calculul prețului de cost al izotopului produs poate fi efectuat numai în condițiile concrete ale instalației studiate.

3. Concluzii

Studiul experimental al ansamblului de separare a confirmat presupunerile teoretice privind comportarea termodinamică a lui, a echilibrului termic al coloanei și existența unor minime ale prețului de cost al izotopului produs.

În zona acestor minime coloana de separare și ansamblul elementelor componente ale instalației pot fi operate cu o bună stabilitate termică în timp.

Studiul efectuat asupra tipului de coloană prezentat permite posibilitatea realizării unor instalații de separare izotopică care să fie operate la parametrii de optim economic.

Bibliografie

1. Choen, K. The theory of isotope separation as applied to the large—scale production of U^{235}. McGraw-Hill Book Company New York, 1951.
2. Bier, K. În: Chem. Ing. Techn., **28**, nr. 10, 1956, p. 625.
3. Proctor, J. F. și Thayer, V. R. În: Economics of heavy water production Chem. Eng. Progress, **58**, nr. 4, 1962, p. 53.
4. Peculea, M. Das wirtschaftliche Optimum einer Gesamtheit Sättiger — Trennkolonne — Kondensator bei einen Isotopentrennprozess. În: Rev. Roum. de Phys. **10**, nr. 4, 1965, p. 392.
5. Peculea, M. Untersuchung des energetischen Optimums einer Isotopentrennkolonne. În: Kernenergie, **9**, nr. 11, 1966, p. 351.
6. Peculea, M. Boian, M. Fătu, C. și Fodor, T. Protocol IFA — 030 — 17 — 07 — 1965.
7. Hodor, I. Peculea, M. și Sâmpăleanu, L. Influența parametrilor de regim asupra caracteristicilor funcționale ale unui saturator, În: Rev. Chim., **17**, nr. 1, 1966, p. 28.
8. Fătu, C. Măsurarea diferențelor de temperatură mici cu termistoare și punți cu compensare electronică automată. În: Bul. Inst. Polit. Timișoara 1965 (sub tipar).
9. Rostaing, M. Examen des amelioration recentes proposées par les americaines dans la production d'eau lourde par le procede H_2S. Compte — rendu du colloque de eau lourde — Madrid, 1962, p. 7—25.
10. Olariu, A. Regimul optim de separare totală a izotopilor ușori (^{13}C, ^{15}N și ^{18}O) și etajarea instalațiilor de separare. În: Stud. și cercet. de fiz., **13**, nr. 6, 1962.
11. Olariu, A. Condiția de reflux optim pentru coloane de separare a izotopilor. În: Stud. și cercet. de fiz. **13**, nr. 6, 1962, p. 936.

H. W. Unterman şi Th. Mironeanu

CONTRIBUŢII LA ÎMBUNĂTĂŢIREA CALITĂŢII FENOXIMETILPENICILINEI

Farmacopeea română [1], cît şi cea austriacă [2] impun fenoximetilpenicilinei (penicilina V) următoarele caracteristici în privinţa absorbţiei luminii:

$$E^{1\%}_{1\ cm} \text{ la } 268 \text{ nm} = 31{,}5—34{,}8$$

$$E^{1\%}_{1\ cm} \text{ la } 274 \text{ nm} = 26{,}0—28{,}5$$

$$\frac{E^{1\%}_{1\ cm} \text{ la } 268 \text{ nm}}{E^{1\%}_{1\ cm} \text{ la } 274 \text{ nm}} = 1{,}21—1{,}25$$

Uneori, valorile coeficientului de extincţie specifică $E^{1\%}_{1\ cm}$ depăşesc limitele admise, deşi raportul lor se încadrează în aceste limite. Studierea naturii impurităţilor care produc acest fenomen şi stabilirea unui mijloc simplu şi eficace pentru îndepărtarea lor constituie obiectul prezentei lucrări.

Penicilina V prezintă maxime la 268 şi 274 nm şi un minim la 272 nm, atribuite, în principal, grupării fenoxi din moleculă [3]. Produsul poate fi impurificat cu benzilpenicilină [4], cu *p*-hidroxifenoximetilpenicilină [5] (biosintetizate concomitent cu pencilina V) şi cu acid fenoxiacetic. O parte însemnată din acidul fenoxiacetic, introdus ca precursor în procesul de biosinteză, se sustrage de la includerea sa în catena laterală a moleculei antibioticului [6, 7]. Acidul fenoxiacetic are o curbă de absorbţie în ultraviolet foarte apropiată de a penicilinei V [8], influenţînd apreciabil valorile $E^{1\%}_{1\ cm}$ ale penicilinei V la 274 nm [4] sau la 269 nm în acetat de butil [9]. Din acest motiv, este necesară îndepărtarea prealabilă a acidului fenoxiacetic la dozarea spectrofotometrică în ultraviolet a penicilinei V [10].

Aceste date sugerează că una dintre principalele cauze ale depăşirii limitelor indicate de farmacopee ar putea fi prezenţa unor cantităţi ridicate de acid fenoxiacetic în penicilina V.

Partea experimentală

I. Stabilirea naturii impurităţilor care determină depăşirea valorilor $E^{1\%}_{1\ cm}$

Pentru a verifica dacă acidul fenoxiacetic este cauza fenomenului descris, la penicilina V pură (obţinută prin recristalizări repetate), s-au adăugat cantităţi crescînde de precursor. Rezultatele analizelor efectuate în condiţiile recomandate de farmacopee (spectrofotometru C⌀4) sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

INFLUENŢA ACIDULUI FENOXIACETIC ASUPRA VALORILOR $E^{1\ cm}_{1\%}$ LA PENICILINA V

Acid fenoxiacetic, %	$E^{1\%}_{1\ cm}$ la 268 nm	$E^{1\%}_{1\ cm}$ la 274 nm	$E^{1\%}_{268}/E^{1\%}_{274}$
0	33,4	26,8	1,24
0,1	33,4	26,8	1,24
0,3	34,0	27,4	1,24
0,5	35,1	28,5	1,23
1	35,9	29,0	1,23
2	36,7	29,4	1,24
3	36,9	29,8	1,23

Se constată că, într-adevăr, acidul fenoxiacetic influenţează în modul presupus, neafectînd sensibil valorile raportului $E^{1\%}_{268}/E^{1\%}_{274}$. Valorile $E^{1\%}_{1}$ nu sînt influenţate de prezenţa unei cantităţi de pînă la 0,1% precursor. Aceste valori, deşi crescute faţă de martor, se menţin în limitele admise la un conţinut de 0,3% acid fenoxiacetic în penicilina V, fiind depăşite cînd conţinutul de acid fenoxiacetic este $> 0{,}5\%$. Creşterea valorilor $E^{1\%}_{1}$ este proporţională cu cantitatea de acid fenoxiacetic prezent, influenţa acestuia resimţindu-se, în condiţiile analizei, mai puternic la 268 nm.

Rezultatele obţinute la determinarea conţinutului de acid fenoxiacetic prin metoda descrisă de D o s k o č i l o v a şi colaboratorii [8], din probele de penicilină V ale căror valori $E^{1\%}_{1}$ (nu însă şi raportul lor) depăşeau limitele admise, confirmă observaţiile menţionate (tabela 2).

Pentru a exclude influenţa eventuală a produselor de degradare din probele necorespunzătoare analizate asupra absorbţiei penicilinei V [3], probele au fost examinate în prealabil în privinţa absorbţiei la 320 nm. Absorbţia la 320 nm a fost neglijabilă, ceea ce dovedeşte absenţa produselor de degradare acidă sau alcalină. De asemenea, probele au fost analizate cromatografic, după V a n d e r h a e g h e şi colaboratorii [11], stabilindu-se absenţa penicilinelor străine.

* Analizele cromatografice au fost efectuate de chim. M. A l b u.

II. *Îndepărtarea acidului fenoxiacetic din penicilina V*

Separarea acidului fenoxiacetic din penicilina V este dificilă. În metodele de analiză, acidul fenoxiacetic se extrage la pH = 2, cu benzen [2] sau cloroform [8], în timp ce acidul fenoximetilpeniciloic (format prin degradarea alcalină prealabilă a penicilinei V) rămîne în faza apoasă.

Pentru îndepărtarea acidului fenoxiacetic din sarea potasică brută a penicilinei V se recomandă diferite procedee [13]:

— solvirea într-un solvent organic și precipitarea parțială a penicilinei V pure la temperaturi sub 0°C, sau precipitarea cu *N*,*N*-diizopropil-β-hidroxietilamină, urmată de scindarea sării în mediu acid; literatura de brevete cuprinde și alte procedee de purificare, fără a preciza natura impurităților îndepărtate;

— tratarea sării potasice a penicilinei V, în metanol, cu acid citric și obținerea penicilinei V pure, cu randament de 86,5%, prin adăugare de apă [13];

— precipitarea din soluții apoase a sărurilor penicilinei V cu un exces de acid acetic, randamentul fiind de 80—90% [14], sau precipitarea cu sare cu *D*,*L*-treo-1*p*-nitrofenil-2-aminopropan-1,3-diol, sau adiția de 2-metoxietanol (cînd acidul fenoxiacetic nu precipită), urmată de acidulare [15];

— precipitarea sării cu dibenziletilendiamină, în acetat de butil, și scinderea ulterioară în apă [16];

— tratarea unei soluții apoase de sare a penicilinei V cu un amestec de acizi avînd valori pK diferite ,17] sau cu 5—20% solvent organic miscibil cu apa și acidulare la pH = 2 cu acid sulfuric [18].

Aceste procedee prezintă unele dezavantaje, și anume: introducerea unor faze tehnologice suplimentare, folosirea de materii prime scumpe, pierderi apreciabile de antibiotic.

Prin introducerea unei faze suplimentare (sare potasică brută), față de procedeul regulamentar de fabricare a penicilinei V, nu se îndepărtează în mod eficient acidul fenoxiacetic.

Creșterea remarcabilă a solubilității în apă a acidului fenoxiacetic cu temperatura (de la 1,4% la 24°C, la 17,4% la 60°C), în comparație cu solubilitatea redusă a penicilinei V (0,1%, respectiv 0,5%), ar sugera utilizarea spălării cu apă, la cald, a produsului. Totuși, această soluție nu este aplicabilă, datorită degradării parțiale a antibioticului (în proporție de circa 13%, respectiv 19 și 27% la probele spălate cu apă la 40°C, respectiv 50 și 60°C).

Încercările de a se îndepărta precursorul din extractul organic, prin spălarea acestuia cu apă înainte de reextracția în soluție de fosfat pH = 7, nu au dus la un produs corespunzător, chiar în cazul folosirii unui raport solvent organic-apă de 1:1.

La îndepărtarea acidului fenoxiacetic din produsul finit cu ajutorul solvenților organici — soluție mai avantajoasă — s-au avut în vedere solvenții în care solubilitatea acidului fenoxiacetic este ridicată, ținîndu-se seamă și de punctele de fierbere ale acestora (pentru o ușoară îndepărtare din produsul finit). Dintre solvenții încercați (eter etilic, toluen, eter de petrol, ciclohexan, tetraclorură de carbon), cel mai avantajos s-a dovedit a fi eterul etilic, în care solubilitatea penicilinei V este de aproape 100 de ori mai mică decît a acidului fenoxiacetic.

Stabilirea parametrilor optimi s-a făcut cu un produs provenit din precipitarea, în mediu acid, a unei soluții în tampon fosfat la pH = 7 de penicilină V pură, în care s-a adăugat 2% acid fenoxiacetic p.a. Folosindu-se pentru purificare (agitare magnetică în flacon închis, pentru a se evita evaporarea solventului) diverse rapoarte de antibiotic: solvent și analizîndu-se produsele rezultate din punctul de vedere al absorbției luminii s-a stabilit ca fiind suficiente 5 volume eter, față de greutatea antibioticului. Durata necesară pentru agitare este de 15 min.

Eficiența procedeului stabilit a fost verificată prin aplicarea sa la purificarea unor probe necorespunzătoare în privința absorbției luminii, rezultatele obținute fiind redate în tabela 2.

Tabela 2

REZULTATELE PURIFICĂRII PENICILINEI V

Proba	Valori inițiale				După purificare			
	$\frac{E^{1\%}_{268}}{E^{1\%}_{274}}$	$E^{1\%}_{268}$	$E^{1\%}_{274}$	% precursor	$\frac{E^{1\%}_{268}}{E^{1\%}_{274}}$	$E^{1\%}_{268}$	$E^{1\%}_{264}$	% precursor
A	1,22	35,3	28,9	1,2	1,23	33,7	27,3	0,18
B	1,22	35,0	28,6	1,1	1,22	34,0	27,7	0,21
C	1,21	35,8	29,5	1,35	1,21	34,3	28,3	0,35
D	1,23	35,1	28,4	0,8	1,24	33,5	27,0	0,15
E	1,23	35,3	28,7	1,0	1,23	34,4	27,9	0,24
F	1,23	34,5	27,9	0,32	1,22	33,9	27,6	0,18
G	1,23	34,7	28,2	0,35	1,24	34,1	27,7	0,20

Purificarea penicilinei V, aducerea valorilor $E^{1\%}_{2\,cm}$ în limitele admise, respectiv deplasarea lor către mijlocul intervalului la probele aflate la limita superioară, sînt însoțite, după cum era de așteptat, de reducerea conținutului de acid fenoxiacetic.

Randamentul mediu al operației de purificare este de circa 90% în greutate. Antibioticul solvit alături de impurități în eter poate fi parțial recuperat, prin reextracție în fosfat-tampon pH = 7 și precipitare în mediu acid, urmată de recristalizare sau spălare cu eter etilic.

Produsele rezultate corespund sub toate aspectele caracteristicilor impuse de Farmacopeea română. Punctele de topire sînt întrucîtva mai ridicate (119—120°C) decît cele ale produselor inițiale (117—119°C), ca urmare a îndepărtării parțiale a acidului fenoxiacetic (punct de topire 98°C). De asemenea, se constată o ușoară creștere (cu 10—20 unități/mg) a activității miligramice a produsului.

Discuții

O problemă similară, îndepărtarea acizilor străini (acidul fenilacetic și acidul *o*-oxifenilacetic) din benzilpenicilină, a fost soluționată de către B r u n n e r [19] pe baza insolubilității benzilpenicilinei (sub formă de sare sau acid liber) în anumiți solvenți organici (toluen, tetraclorură de carbon, eter de petrol), în care acizii străini sînt solubili. Lucrînd la o valoare de pK = pH, penicilina rămîne în cea mai mare

parte sub formă de sare, iar acizii însoțitori se vor găsi în proporție de jumătate ca acizi liberi, iar jumătate sub formă de sare. Astfel, cea mai mare parte din acizii însoțitori trece în mediul organic, iar din faza apoasă se eliberează (pînă la atingerea unui echilibru) o nouă cantitate de acid liber. În timp ce dezacidularea benzilpenicilinei este sprijinită de o diferență relativ ridicată între *p*K acizilor însoțitori și acela al benzilpenicilinei (4,3—2,9 = 1,4), folosirea unei soluții similare în cazul de față ar fi îngreuiată de diferența mult mai redusă (de circa 3 ori) dintre valorile *p*K ale acidului fenoxiacetic și aceea a fenoximetilpenicilinei (3,13—2,65 = 0,48).

Produsul supus spălării cu eter etilic trebuie să fie uscat și mojarat în prelabil. Adăugarea eterului etilic peste penicilina V precipitată (umedă), direct pe filtrul-nutsche, are ca efect doar o parțială deplasare a apei (ușurînd uscarea) și o parțială depigmentare a produsului. Operația de purificare a fost efectuată la temperatura ambiantă, solubilitatea în eter a acidului fenoxiacetic scăzînd simțitor prin coborîrea temperaturii (circa 18% la 15°C și 12% la 5°C).

Îndepărtarea precursorului din extractul fosfat, înainte de precipitarea în mediu acid a penicilinei V, necesită volume mult mai mari de eter etilic. Eterul etilic nu înlătură și produsele de descompunere acidă sau alcalină a antibioticului; în astfel de situații, cînd valorile absorbției la 320 nm sînt ridicate, este necesară recristalizarea produsului.

Punctul de topire al impurităților rezultate prin evaporarea eterului folosit la spălarea penicilinei V este de 87—91°C. Se extrag, alături de acidul fenoxiacetic (punct de topire 98°C), și alte impurități (pigmenți etc.).

Este indicat ca îndepărtarea solventului din suspensia de antibiotic să se facă fie pe druck-filtru (folosind presiune de gaz inert), fie la vid, cu ventilul închis după realizarea vidului. Trebuie evitată evaporarea eterului din suspensia de antibiotic, întrucît s-ar reduce efectul pozitiv al acestei operații. De asemenea, este deosebit de important ca la operația de purificare să se ia toate măsurile de securitate impuse de acest solvent.

Concluzii

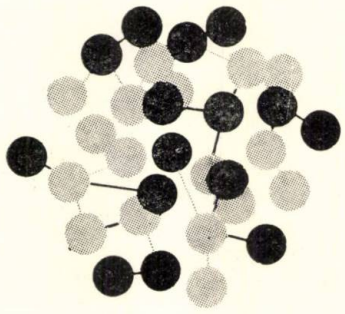
Prezența unor cantități de peste 0,3% acid fenoxiacetic în penicilina V determină depășirea valorilor admise de Farmacopee pentru coeficienții de extincție specifică la 268 și 274 nm, neinfluențînd însă sensibil valorile raportului lor.

Acidul fenoxiacetic poate fi îndepărtat din penicilina, V, pînă la concentrații la care prezența sa nu influențează valorile $E_{1\,cm}^{1\%}$, cu ajutorul solvenților organici selectivi. Rezultate bune se obțin folosind eterul etilic.

Bibliografie

1. Farmacopeea Română, București, Ed. medicală, ed. VIII-a, 1965, p. 511.
2. * * * Österreichisches Arzneibuch, Wien, ed. IX-a, **II**, 1960, p. 1 180.
3. Parker, G., Co, R. J. și Dorothy Richards. În: J. Pharm. Pharmacol. **VII**, nr. 10, 1955, p 683—691.
4. Nayar, M. K. și Narasimhachari, N. În: Hindustan Antibiotics Bulletin, **3**, nr. 3, 1961, p. 101—104.
5. De Flines, J., Waisvisz, J. M., Hoethe, I. și Struyk, A. P. În: Antibiotics and Chemotherapy, **VII**, nr. 9, 1957, p. 497—499.
6. Levitov, M. M. și Gotovțeva, V. A. În: Antibiotiki, **1**, nr. 5, 1956, p. 21—25.
7. Matelova, V. și Nekasek, Ia. În: Antibiotiki, **4**, nr. 5, 1959, p. 40—44.
8. Doskočilova, D., Parizková, H. și Doskočil, J. În: Die Pharmazie, **12**, nr. 9, 1957, p. 608—611.
9. Nussbaumer, P. A. În: Pharm. Acta Helv., **38**, nr. 4, 1963, p. 245—251.
10. Unterman, H. W. În: Rev. Chim. **15**, nr. 5, 1964, p. 283—285.
11. Vanderhaeghe, H., Parmentier, E. și Evrard, E. În: Nature, **200**, nr. 4 909, 1963, p. 891.
12. Birner, J. În: Anal. Chem., **31**, nr. 2, 1959, p. 271—273.
13. Brunner, R. și Machek, G.: Die Antibiotica **I**, 1 Teil, Verlag Hans Carl, Nürnberg, 1962, p. 372—374.
14. * * * Farbenfabriken Bayer. Brevet R. F. G. nr. 1131677/27. 12. 1962 (Ref. Zhur. Khim. 1963, 24N206.
15. Mailand, E. T. Brevet englez nr. 845578/16.V. 1957. (J. Appl. Chem., nr. 11, 1961, p. 477).
16. * * * Novo Terapeutisk Laboratorium A/S, brevet austriac nr. 230332/. 30. I. 1959 (Chem. Zbl. **134**, nr. 9, 1963, p. 3 329).
17. * * * Imp. Chem. Ind. Ltd., brevet englez nr. 833060/26.06.1957 (Chem. Zbl. **135**, nr. 22, 1964, p. 200).
18. Stopsack, H. Brevet R.D.G. nr. 26023/4.07.1960 (Ref. Zhur. Khim. **14** 1964, p. 303.
19. Brunner, R. În: Österr. Chem. Ztg. **54**, nr. 9/10, 1953, p. 244—271.

Fabrica de antibiotice-Iași. Serviciul cercetări



S. Benari și E. Ionescu

Tf 796/6P
LEFORDITVA

TENDINȚE ÎN DEZVOLTAREA DIFERITELOR SORTIMENTE DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE PE PLAN MONDIAL

Problemele demografice sînt în atenția întregii omeniri. Creșterea populației creează necesitatea unei producții sporite de alimente, iar căile de obținere a acestora constituie preocupări cu diferite grade de acuitate, atît pentru țările în curs de dezvoltare cît și pentru cele dezvoltate economic.

Într-adevăr, ținînd seamă de date relativ recent publicate [1], creșterea medie a populației pe glob este de 2,1% pe an sau, repartizat regional, așa cum reiese din tabela 1.

Tabela 1

Regiuni	Creșterea medie a populației
Asia (fără China și Japonia)	2,5
China	2,3
Japonia	0,9
Africa	2,5
America Latină	2,9
S.U.A.—Canada	1,7
U.R.S.S.	1,7
Restul Europei	0,9
Oceania	2,2

Din datele redate în tabela 1, altfel exprimate, rezultă că dublarea numărului de locuitori ai globului are loc după 28 de ani, la o creștere medie anuală de 2,1%.

Din cele menționate se constată, de asemenea, că procentul de creștere a populației este maxim pentru regiunile în curs de dezvoltare. Pe de altă parte, ca urmare a stadiilor diferite de dezvoltare economică și socială, a influenței îndelungate a politicii colonialiste și a exploatării interne a maselor muncitoare, în 1962 exista încă o mare diferențiere în ceea ce privește producția agricolă a diferitelor regiuni de pe glob. Astfel, dacă se consideră grîul și orezul plante caracteristice nutriției omenirii, producția medie, în kg/ha, în anul 1962 a fost cea redată în tabela 2.

Tabela 2

Țara	Grîu, kg/ha	Țara	Orez, kg/ha
Etiopia	440	Filipine	710
India	760	India	870
U.R.S.S.	950	Brazilia	1 020
S.U.A.	1 440	China	1 560
R. P. Polonă	1 780	S.U.A.	2 210
Franța	2 140	Japonia	2 720
Japonia	2 450	Italia	3 200
Danemarca	3 700	Australia	3 840

Din compararea datelor prezentate în tabelele 1 și 2 se poate constata că, în regiunile cu creștere maximă a populației, disponibilitățile de hrană sînt cele mai scăzute. Posibilitățile de mărire a producției agricole de pe ogoarele existente, ca urmare a organizării ei tehnice, pot asigura necesarul de hrană pentru 9 miliarde de oameni.

Printr-o acțiune mai complexă și de mai lungă durată, se pot da în folosință suprafețe întinse de pămînt în prezent necultivate. Ca urmare a îmbinării celor două măsuri s-a calculat posibilitatea asigurării hranei pentru o populație de 30 miliarde oameni, la gradul de cunoștințe tehnice actuale.

Principalele mijloace de mărire a acestei producții sînt: mecanizarea muncilor agricole, irigația, îmbunătățirea soiurilor, aplicarea de îngrășăminte și antidăunători.

Din efectul însumat al acestor măsuri tehnice, aportul îngrășămintelor s-a evaluat la 40%.

Această dependență a producției agricole de consumul de îngrășăminte se poate aprecia din datele de consum din anul 1962/1963 (tabela 3) [2].

Tabela 3

Regiuni	Kg substanță activă, $N+P_2O_5+K_2O$/ha
Japonia	275
Europa de vest	117
Europa de est	61
S.U.A.—Canada	40
U.R.S.S.	12
America Latină	11
Asia	5,1
Africa	3,1

Consumul mondial de îngrășăminte a crescut foarte mult în ultimii 20 de ani. Valorile care caracterizează această creștere, extrapolate pînă în 1975, se prezintă în figura 1

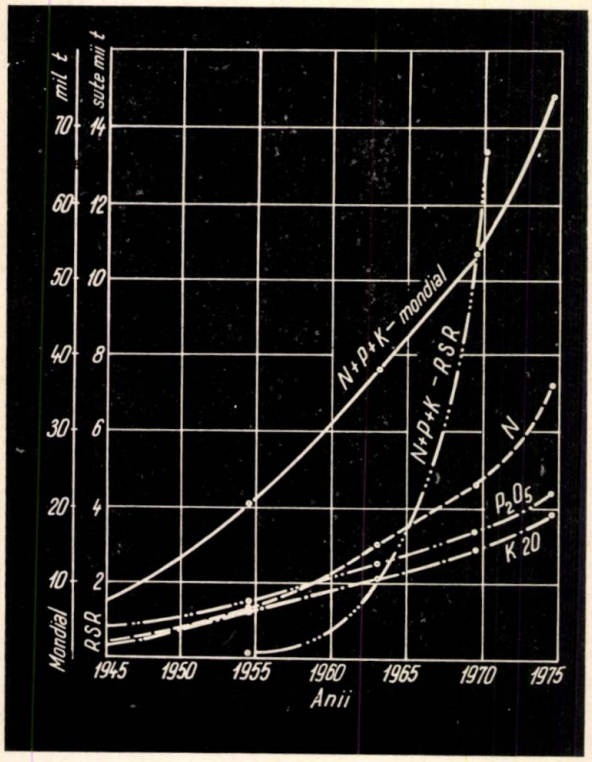


Fig. 1. Creşterea consumului de îngrăşăminte.

Din datele prezentate se remarcă o înzecire a consumului total de îngrăşăminte într-o perioadă de 30 de ani şi schimbarea raportului N:P:K de la circa 1 : 1,5:1 la 1,5:1 :1, deci în favoarea azotului [2].

Din aceleaşi date reiese dinamica creşterii producţiei de îngrăşăminte în ţara noastră. Ca urmare a eforturilor care se fac în ţara noastră, consumul mediu pe hectar arabil va atinge 110 kg în 1970, ajungînd la nivelul consumului mediu al Europei de vest din 1962/1963 şi fiind de trei ori mai mare decît cel al S.U.A. în acelaşi an.

După examinarea aspectului cantitativ al consumului de îngrăşăminte, prezintă interes examinarea variaţiei în sortimentul de îngrăşăminte din ultima vreme. Datele prezentate în figurile 2 şi 3 pun în evidenţă tendinţa de scădere relativă a producţiei de sulfat de amoniu, concomitent cu creşterea producţiei de uree, a îngrăşămintelor complexe şi a utilizării amoniacului anhidru. Aceeaşi tendinţă de creştere a producţiei relative de îngrăşăminte concentrate se remarcă şi pentru îngrăşămintele cu fosfor, în care superfosfatul simplu, deşi deţine încă proporţia maximă, este în continuă scădere, în timp ce producţia de super-

Tabela 4

Îngrăşăminte	Anul		
	1958	1965	1970 (plan)
Superfosfat simplu	96,6	79,9	35,0
Superfosfat simplu amonizat	—	6,6	4,0
Superfosfat concentrat	—	6,1	36,0
Îngrăşăminte complexe	—	2,5	20,0
Altele	3,4	4,9	5,0

Tabela 5

SORTIMENTUL DE ÎNGRĂŞĂMINTE CONSUMATE ÎN S.U.A. ÎN ANUL AGRICOL 1962/1963

I. Complexe şi mixte: 17 156 000		
din care:	NPK	86,5%
	NP	5,5%
	NK	2,0%
	PK	6,0%
II. Cu azot, ca atare: 6 536 754		
din care:	NH_3 anh.	18,7%
	NH_3 sol.	8,8%
	Lichide	22,9%
	NH_4NO_3 + nitrocalcar	26,1%
	$(NH_4)_2SO_4$	10,8%
	Uree	5,6%
	$NaNO_3$	5,8%
	Altele	1,3%
III. Cu fosfor, ca atare: 2 522 318		
din care:	complexe neamestecate	29,1%
	superfosfat simplu + îmbogăţit	19,5%
	superfosfat concentrat	18,5%
	rocă fosfatică	27,6%
	zgure fosfatice	3,1%
	altele	2,2%
IV. Cu potasiu, ca atare: 625 478		
din care:	KCl	82,0%
	K_2SO_4	5,5%
	altele	12,5%
V. Cu microelemente şi amendamente: 1 458 593		
din care:	gips	94,0%
	altele	6,0%
VI. Organice: 544 424		
Total 28 844 480		

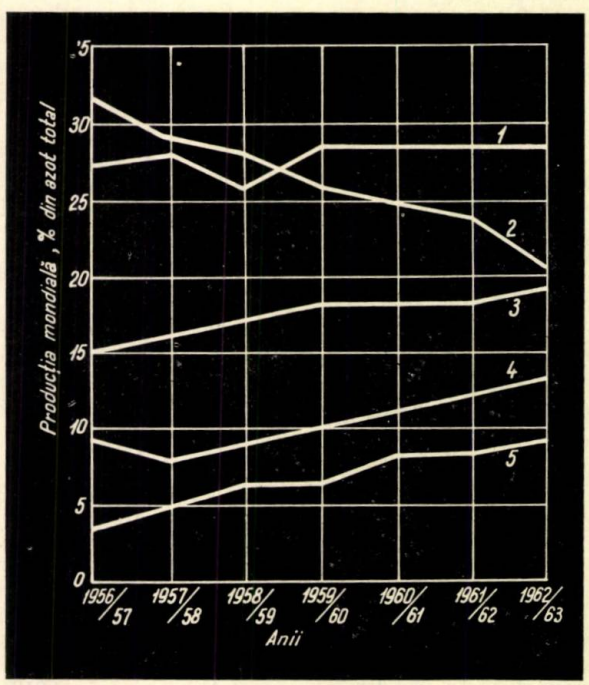


Fig. 2. Producţia mondială de îngrăşăminte cu azot: *1* — nitraţi de amoniu; *2* — sulfat de amoniu; *3* — îngrăşăminte lichide; *4* — fosfaţi de amoniu (nitrofosfaţi); *5* — uree.

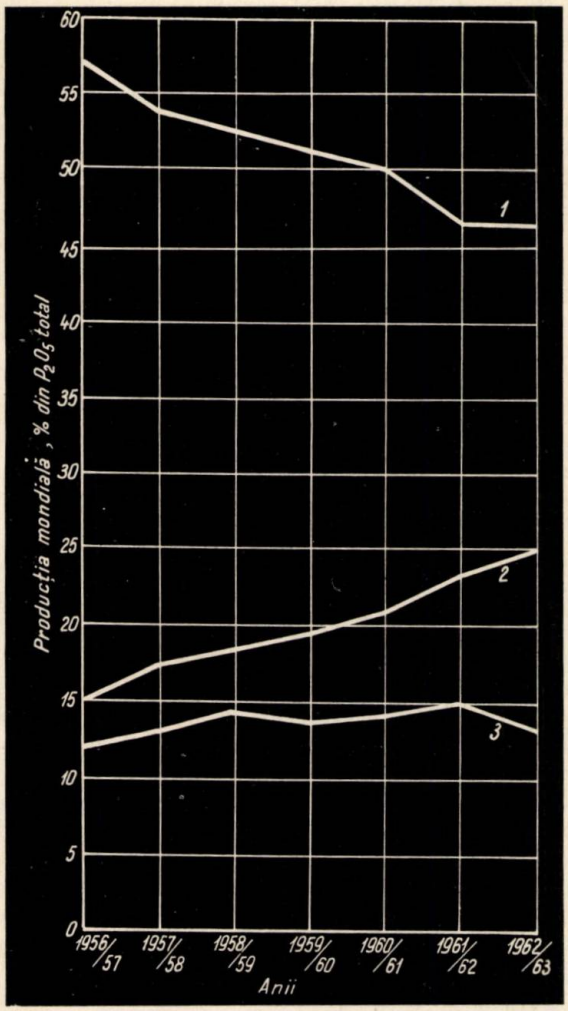


Fig. 3. Producția mondială de îngrășăminte cu fosfor:
1 — superfosfat simplu; *2* — fosfați de amoniu + nitrofosfați; *3* — superfosfat concentrat.

fosfat triplu și fosfați de amoniu prezintă creșteri spectaculoase [2]. Acest sens al modificărilor în sortiment este și mai evident în țările socialiste, în care

Tabela 6

Element nutritiv	Forma	1960/1961	1961/1962	1962/1963
N	Lichide cu N, inclusiv NH_3 anhidru	34,6	36,75	40,65
	Mixte	35,3	34,3	32,10
	Azotat de amoniu, inclusiv nitrocalcar	16,4	15,3	13,90
	Complexe	3,3	3,35	2,9
	Uree	3,0	3,95	4,2
	Altele	7,4	6,35	6,25
P_2O_5	Mixte	78,5	79,0	81,0
	Superfosfat triplu	7,7	7,7	7,2
	Superfosfat simplu	3,8	3,45	3,2
	Complexe	7,1	7,3	6,7
	Altele	3,9	2,55	1,9
K_2O	Mixte	87,0	87,0	85,5
	Clorură	11,5	11,4	12,5
	Sulfat	0,7	0,7	0,7
	Altele	0,8	0,9	1,3

industria de îngrășăminte cunoaște un ritm de dezvoltare mult mai accelerat. Astfel, datele din tabela 4 indică modificările procentuale ale sortimentului de îngrășăminte cu fosfor în U.R.S.S. [3].

Este instructivă, de asemenea, prezentarea detaliată a sortimentului de îngrășăminte al țării cu cea mai ridicată producție actuală de îngrășăminte, S.U.A. [4], care presupune o experiență economică ce se poate, în linii mari, generaliza (tabela 5).

Tendința de modificare a sortimentului de îngrășăminte în S.U.A. se desprinde mai evident din evoluția compoziției sale procentuale [4]. (tabela 6).

Din datele prezentate pentru sortimentul actual al S.U.A. se pot trage următoare concluzii:

a. Principalele forme de administrare a azotului sînt îngrășămintele lichide, în special amoniac anhidru, îngrășămintele mixte și azotatul de amoniu, care reprezintă circa 85% din total.

b. În ceea ce privește fosforul, acesta se administrează în marea majoritate ca îngrășăminte mixte, apoi ca superfosfat triplu și îngrășăminte complexe.

c. De asemenea, potasiul se consumă predominant ca îngrășăminte mixte, urmînd apoi clorura de potasiu, proporția de sulfat și alte forme fiind foarte mică.

Față de această situație a producției, o imagine mai completă asupra tendințelor în acest domeniu economic o poate da preocuparea de cercetare. Astfel, în vederea reducerii prețului de cost al amoniacului, produs care prezintă o importanță deosebită atît în industria azotului, cît și în aceea a îngrășămintelor complexe, se fac eforturi pentru îmbunătățirea utilajelor și pentru realizarea de noi catalizatori mai activi. Astfel de mijloace, precum și mărirea capacităților instalațiilor și optimizarea proceselor prin dirijarea cu mașini de calcul electronice au contribuit la reducerea apreciabilă a prețului de cost, efectuîndu-se totodată și cercetări cu caracter fundamental pentru fixarea azotului atmosferic sub formă de oxizi de azot, prin utilizarea surselor noi energetice, ca plasma și radiațiile radioactive, fapt care ar putea reduce procesul de obținere a acidului azotic din amoniac [5].

În legătură cu îngrășămintele lichide se remarcă extinderea utilizării recipienților elastici (cauciuc cu inserție) de capacități mari ca mijloace de transport și depozitare. Se întreprind cercetări atît pentru îmbunătățirea proceselor tehnologice actuale de obținere a ureei, cît și pentru crearea de procedee simplificate. Astfel, pe lîngă procesele cunoscute, s-a imaginat recent un procedeu care lucrează la presiune și temperatură moderate, bazat pe reacția dintre CO și S [6] în metanol. Pornind de la constatarea că azotul conținut în azotatul de amoniu este numai parțial utilizat, mai ales în regiuni cu climat umed, datorită levigării sale, se fac cu insistență cercetări pentru producerea unor îngrășăminte cu azot greu levigabile; astfel, pe lîngă acoperirile cu pelicule de materiale plastice cu solubilitate lentă: polietilenă, parafine, sulf, vinilacetat, aplicate pe granulele de azotat de amoniu, s-au stabilit tehnologii pentru obținerea produselor de condensare a ureei cu aldehida formică, acetică și crotonică. În prezent, aceste produse sînt însă relativ scumpe [5]. Se practică, de asemenea, acoperirea ureei pe suprafață cu sulf, în

vederea reducerii descompunerii sale în sol [7]. În același scop, al măririi eficacității agricole a ureei, s-au stabilit tehnologii pentru obținerea nu numai de îngrășăminte lichide, care pot merge de la carboamoniacați pînă la simple amestecuri cu uree-azotat de amoniu, fără tensiune de vapori, dar și a unor complexe solide pe bază de sulfat de amoniu, azotat de calciu sau diferite alte săruri, adeseori cu rol de microelemente [8].

Deși în domeniul îngrășămintelor cu fosfor nu au intervenit noutăți deosebite, totuși se menționează obținerea metafosfatului de calciu, ca o treaptă a concentrării maxime a superfosfatului. Mult mai importante modificări în ceea ce privește sortimentul se prevăd în domeniul îngrășămintelor complexe. Astfel, datorită unei creșteri apreciabile a prețului sulfului, chiar țările producătoare de sulf nativ, și deci de acid sulfuric ieftin, sînt preocupate în ultimul timp să dezvolte tehnologiile bazate pe reacția cu acid azotic sau cu amestec de acizi a fosfaților. Pentru corectarea scăderilor care acum 10—15 ani le făceau să fie considerate economice numai în condiții de război, s-au cercetat modificări care să permită atît o mărire a solubilității P_2O_5 în apă la 30, 50, 75% și chiar mai mult, cît și a elasticității în variația raportului N : P [9, 10]. În domeniul îngrășămintelor complexe pe bază de acid fosforic, s-au realizat polifosfații de amoniu, atît sub formă solidă, cît și sub formă lichidă [11]. Creșterile mult sporite ale producției agricole prin utilizarea polifosfaților se atribuie capacității de solubilizare a microelementelor din sol și reducerii retrogradabilității formelor de P_2O_5 solubile în apă, în contact cu solul. De asemenea în vederea creșterii concentrației îngrășămintelor complexe s-au intensificat cercetările pentru introducerea ureei drept component al îngrășămintelor mixte și complexe. Fosfații de uree, complexe gips-uree, amestecuri cu fosfați neutri de calciu lărgesc tot mai mult varietatea îngrășămintelor de acest tip.

În îngrășăminte complexe ureea este preferată azotatului de amoniu [8, 11], deoarece conferă acestora stabilitate la depozitare și tendință mai redusă de aglomerare.

În prezent există tendința utilizării de îngrășăminte granulate, simple sau complexe, amestecate înainte de utilizare în proporția necesară obținerii raportului N : P : K necesar. Această practică impune însă atît un utilaj special de aplicare, cît și o granulație uniformă a componenților, fapt care necesită perfecționarea metodelor de granulare [12].

Folosirea exclusivă a îngrășămintelor complexe și concentrate, lipsite de sulf, a creat în unele cazuri carența acestui element. De aceea, în ultimul timp s-a introdus, sub formă de sulf elementar sau de compuși (sulfați, polisulfuri), această a patra substanță nutritivă în îngrășămintele de bază [7]. Utilizarea microelementelor în mod rațional, adecvat necesităților solului și plantelor, sub forme ușor asimilabile, de obicei însoțind elementele fertilizante de bază, a luat o extindere mare, legată mai ales de gradul de cunoaștere a compoziției solului.

Prezentarea atît a sortimentului comercial, cît și a tendințelor de modificare a acestuia prin cercetările pe plan mondial poate servi ca punct de reper pentru modificarea sortimentului de îngrășăminte în țara noastră în perioada următoare acestui cincinal. Ca un punct de plecare al considerațiilor ce se vor face în continuare în acest sens, este necesar să se reamintească sortimentul propus de C.S.A. pentru perioada pînă în anul 1970. Acesta cuprinde (în substanțe nutritive):

— îngrășăminte cu azot: azotat de amoniu, 40%; uree, 30%; complexe, 25%; nitrocalcar + sulfat de amoniu, 5%;

— îngrășăminte cu fosfor: îngrășăminte simple, 46%; îngrășăminte complexe, 54%;

— îngrășăminte complexe:

raport N : P : K :	% din total complexe
1 : 1 : 0	30
1 : 3 : 0	15
1 : 2 : 1	15
1 : 1 : 1	10
2 : 1 : 0	15
2 : 1 : 1	15

raport general: N : P : K — 1 : 0,5 : 0,2.

Datele prezentate indică prevederea unei utilizări exclusive a îngrășămintelor cu azot solide. Astfel se elimină folosirea îngrășămintelor cu azot lichide, mult mai economice și cu un efect agrotehnic asemănător celor solide. Ținînd seama de avantajele pe care le au la administrare, și anume: lipsa aglomerabilității, a necesității de ambalaj, a pericolelor de incendiu la depozitare, faptul că sînt utile în irigații, factori care fac ca prețul de cost să fie scăzut, apare oportună introducerea în viitor a acestora în sortimentul de îngrășăminte cu azot. Problemele legate de depozitare și transport găsesc în prezent soluții mai ușor realizabile — de exemplu utilizarea rezervoarelor de cauciuc de mare capacitate și a containerelor din același material pentru transportul pe uscat sau pe apă.

În viitor utilizarea rațională a ureei va trebui să țină seama de avantajele pe care le prezintă proprietățile sale fizico-chimice particulare, și anume: complexarea ușoară cu diferite substanțe anorganice, în special cu compuși ai azotului și fosforului, solubilitatea sa avansată, mai ales în amestecuri cu azotat de amoniu. Aceasta va putea asigura o stabilitate mai bună în sol a acestui îngrășămînt valoros și o completare a calităților sale agrochimice.

În grupa îngrășămintelor cu fosfor este indicat să se introducă superfosfatul concentrat, care conține o formă mai ieftină de P_2O_5 solubil în apă decît fosfații de amoniu, prezentînd posibilități variate de amestec cu alte îngrășăminte, în procese simplificate, economice. În îngrășămintele complexe, nitrofosfații, cu solubilități în apă ale fosforului îmbunătățite, trebuie tratați cu multă atenție, în vederea reducerii costului acestui tip de îngrășăminte, cît și a micșorării investiției.

Folosirea rațională a microelementelor trebuie să constituie, de asemenea, o preocupare pentru cercetărorii din domeniul agriculturii, dat fiind stadiul înaintat al cartării solului nostru. Intensificarea unor lucrări, ca aceea a punerii în valoare a zăcămîntului de potasiu de la Tazlău, va necesita în prezent cercetarea pentru îmbunătățirea unor procese tehnologice, de exemplu pentru îngrășăminte complexe, pe baza utilizării ionului sulfat, cît și pentru obținerea de

îngrășăminte cu potasiu de calitate superioară, ca azotatul de potasiu.

Pe de altă parte, cercetarea proprie a utilajelor pentru industria chimică va permite îmbunătățirea continuă a tehnologiilor actuale de fabricație, cu repercusiuni în costurile privind fertilizarea.

Dată fiind latura practică a cercetărilor privind chimizarea agriculturii, apare necesară o mai strînsă colaborare între cercetătorii și tehnicienii nu numai din domeniul chimiei și agriculturii, ci și din domeniile transporturi și construcții de mașini, a căror activitate condiționează realizarea chimizării la un nivel tehnic ridicat.

Bibliografie

1. Ewell, R. Foamea și îngrășămintele. În: Chem. Eng. News, **42**, 14 dec. 1964, p. 106–117.
2. Ewell, R. Privire asupra producției, consumului mondial și comerțului internațional, precum și a necesarului de îngrășăminte în viitor, conferință la Seminarul interregional pentru producția de îngrășăminte, O.N.U. Kiev, U.R.S.S., aug-sept. 1965.
3. Borisov, U. M. Producția îngrășămintelor chimice în U.R.S.S., conferință la Seminarul interregional pentru producția de îngrășăminte. O.N.U,, Kiev-U.R.S.S., aug.-sept. 1965.
4. * * * Tendințe în consumul de îngrășăminte al S.U.A. în 1961/1962. În: Phosphorus and Potassium, nr. 9, febr. 1964, p. 11–15.
5. Volfkovici, S. I. Perspective de dezvoltare a tehnologiei îngrășămintelor minerale. În: Jurnalul Asociației unionale de Chimie „D. I. Mendeleev, X, nr. 4, 1965, p. 365–375.
6. * * * Îngrășăminte. În: Brit. Chem. Eng. Supl. Chemical, Processes în Europa, mart. 1966, p. 42–48.
7. Bixby, D. W., Tisdale, S. L. și Rucher, D. L. Adaos de sulf ca element nutritiv la îngrășăminte. În: Technical Bulletin The sulphur Institute, Washington D.C., nr. 10, oct. 1964.
8. Tudorovskaia, G. L. și Margolis, F. G. Cercetări fizico-chimice și metode de obținere a îngrășămintelor complexe cu folosirea ureei. În: Chimia aplicată, nr. 12, 1965, p. 2 124–2 143.
9. * * * Examinarea la masa rotundă a procedeelor nitrofosfatice. În: Farm. Chem., **128**, nr. 12, 1965, p. 22–28.
10. * * * Procedee nitrofosfatice noi. În: Phosphorus and Potassiun, nr. 26, dec. 1966, p. 20–26.
11. Hignett, T. P. O privire înainte. În: Farm. Chem., **128**, nr. 8, aug. 1965, p. 36–44.
12. Hoffmeister, G., Watkins S. C. și Silverberg, J. Amestecarea în vrac a substanțelor pentru prepararea îngrășămintelor. În: Agr. Food Chem., **12**, nr. 1, ian.-febr. 1964, p. 64–69.

CĂRȚI NOI

DEMETRESCU, A. M., TUTOVEANU, A. și IONESCU, M.: **Analiza tehnică a minereurilor**, Editura tehnică, București, 1966, 559 p., 63 fig., 90 tabele, format 240 × 170

În numeroase industrii chimice analiza minereurilor prezintă un interes esențial pentru controlul materiilor prime sau al materialelor auxiliare folosite. Cu excepția «industriei azotului» toate celelalte «industrii anorganice» pornesc de la minereuri ca și «industriile chimico-metalurgice» sau tinerele «industrii ale metalelor rare și radioactive». Diversitatea mare a analizelor necesare pentru stabilirea calității minereurilor, precum și necesitatea aplicării în numeroase ramuri industriale a unor metode de analiză verificate justifică pe deplin apariția unei cărți consacrate acestui scop. Autorii s-au străduit să elaboreze un manual practic care să servească direct analistului care are de executat asemenea lucrări.

Urmărind scopul aplicativ al lucrării, autorii au adoptat analiza tehnică a minereurilor la tipurile de zăcăminte din țară. Mai mult, ei au alcătuit-o pe baza corelației compoziției chimice a minereurilor cu compoziția mineralogică, ceea ce ajută pe analist să aleagă cele mai judicioase metode de lucru în fiecare caz și, totodată, să poată interpreta rezultatele obținute în funcție de tipul de minereu. De asemenea merită a fi semnalat faptul că alături de metodele «chimice clasice» se dezvoltă metodele «moderne» cu utilizarea complecșilor organici și a extracției cu solvenți, insistîndu-se asupra metodelor fotocolorimetrice și spectrofotometrice care dau precizie bună. Dacă analizele electrochimice și cele complexometrice sînt bine dezvoltate, cele cromatografice sau cele bazate pe schimb ionic ocupă un loc cu totul nejustificat de redus, mai precis, sînt chiar omise cu o excepție sau două. În general, orientarea autorilor a fost aceea de a prezenta metodele care dau precizie bună și necesită o tehnică simplă de lucru, asigurînd astfel rapiditatea obținerii rezultatelor. O parte dintre aceste metode sînt cuprinse în standardele noastre. Cartea fiind destinată laboratoarelor uzinale și de cercetare, ar fi fost util ca să se precizeze, fie la metoda respectivă, fie într-o listă-anexă, care dintre metodele expuse sînt prevăzute în STAS-uri și care nu. În acest mod lucrarea corespundea mai bine scopului aplicativ pentru care a fost editată.

Pornind de la o bogată experiență analitică în acest domeniu, autorii au prezentat materialul foarte sistematic, dînd toate elementele necesare aplicării directe a metodei expuse. În acest scop se dau principiul metodei, elementele interferente, reactivii necesari, modul de lucru și calculul necesar. Este de semnalat faptul că nu se indică numai elementele care împiedică determinarea, ci se dezvoltă în fiecare caz, modul de îndepărtare a acestora sau de eliminare a influenței acestora. De asemenea, la reactivi se indică detaliat modul lor de preparare, ceea ce este foarte important. Modul de lucru, descris într-o formă explicită, cuprinde numeroase indicații bazate pe observațiile și concluziile autorilor, stabilite în decursul unei îndelungate practici în acest domeniu. Aceasta este contribuția meritorie a cărții. Datele privind modul de calcul și unele indicații de prelucrare a rezultatelor prin metode statistice completează materialul expus.

Pentru fiecare categorie de minereuri, se fac considerații asupra schemelor de analiză cele mai adecvate. În continuare, pentru fiecare tip de minereu se prezintă analizele specifice pentru determinarea elementelor majore și a elementelor minore. Sînt prezentate pentru fiecare caz multiple metode, rămînînd ca analistul să aplice metoda cea mai convenabilă, deoarece pentru fiecare dintre aceste metode el găsește suficiente detalii. Era bine să se facă comparații critice între diverse metode folosite pentru același element din anumit tip de minereu, scoțînd în evidență precizia metodelor.

În carte sînt descrise metodele de analiză a minereurilor neferoase (complexe, cuprifere, de sulf etc.), minereurilor feroase (de fier, de mangan, de crom, de titan etc.) și minereurilor nemetalifere (silicați, hidroxizi de aluminiu, carbonați, fosfați, săruri alcaline etc.), prezentînd un material foarte util.

S. Buzilă

CINETICA DEGAZIFICĂRII ALIAJELOR DE ALUMINIU

Calitatea pieselor turnate din aliaje de aluminiu poate fi afectată de gazele care se degajă din aliajul lichid la solidificare sau de gazele care se degajă din forma de turnare. În ambele cazuri, piesele turnate pot prezenta macro- sau microsufluri care micşorează secţiunea efectivă a piesei, şi, ca urmare, solicitările pe care le pot suporta piesele în exploatare sînt mai mici decît cele rezultate din calcul. Aceste defecte sînt mult mai dăunătoare în cazul pieselor care lucrează la presiune de gaze toxice, deoarece au loc scăpări de gaze, deci prezintă un pericol permanent pentru sănătatea şi chiar pentru viaţa personalului.

Această lucrare se ocupă de gazele care provin din aliajele lichide. Prin studiile teoretice şi practice efectuate în legătură cu mecanismul gazificării şi degazificării aliajelor de aluminiu, lucrarea poate fi de un real folos pentru turnătoriile de aliaje de aluminiu.

1. Partea experimentală

Pentru studiul cineticii gazificării aliajelor de aluminiu s-a elaborat silumin (aliaj cu 10—12% Si; 0,5% Mn; 0,5% Mg şi restul Al) într-un cuptor cu creuzet din grafit, cu capacitatea de 200 kg, încălzit cu gaz metan şi într-un cuptor electric de 700 kg, cu rezistenţă electrică în boltă.

Pentru urmărirea variaţiei conţinutului de hidrogen, în timpul elaborării s-au colectat 10—15 serii de probe pe şarjă. Pe aceste probe s-au determinat:

— volumul de hidrogen degajat la solidificarea şi răcirea aliajului turnat în piese;

— volumul de hidrogen remanent în aliajul solidificat;

— greutatea specifică a aliajului solidificat.

Probele s-au turnat în forme metalice.

1.1. *Volumul de hidrogen care se degajă la solidificare* s-a determinat cu aparatul din figura 1, construit special în acest scop.

Aliajul lichid se toarnă în lingotiera *1*, care se acoperă imediat etanş cu clopotul *2* răcit cu apă. Gazele degajate din probă la răcire trec prin tubul de cupru *3* şi sînt captate în cilindrul gradat *4*. Volumul gazelor astfel obţinute s-a calculat la 100 g aliaj.

1.2. *Volumul gazelor remanente în aliajul solidificat* s-a determinat prin extracţie în vid. În timpul determinărilor s-a constatat că la încălzirea aliajului pînă la 650°C se elimină toate gazele din probă, topirea nemaifiind necesară.

2. Rezultatele obţinute

Cercetările au arătat că la elaborarea siluminului în cuptorul electric, fără protecţie cu zgură, o dată cu creşterea temperaturii băii metalice cresc volumul gazelor degajate la răcire v_1, precum şi volumul gazelor remanente în aliajul solidificat v_2, după cum reiese din figura 2.

La elaborarea siluminului în cuptorul cu creuzet din grafit, conţinutul de gaze creşte, de asemenea, cu temperatura, dar este mai mic decît cel care se obţine la elaborarea aliajului în cuptorul electric cu rezistenţă în boltă, după cum reiese din figura 3.

Protecţia băii cu argon a avut ca rezultat scăderea conţinutului de gaze din silumin, după cum reiese din figura 4.

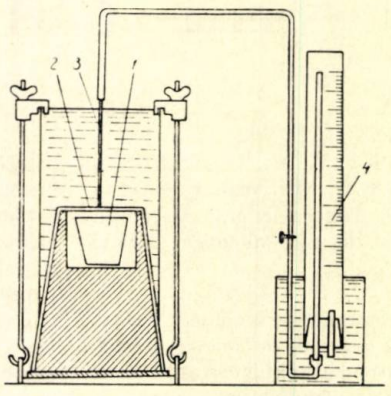


Fig. 1. Aparat pentru determinarea volumului de gaze degajate la solidificare.

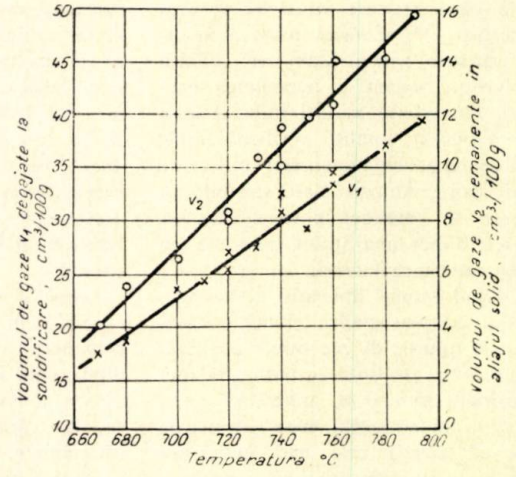


Fig. 2. Variaţia volumului de gaze cu temperatura la elaborarea aliajului în cuptorul cu rezistenţă electrică în boltă.

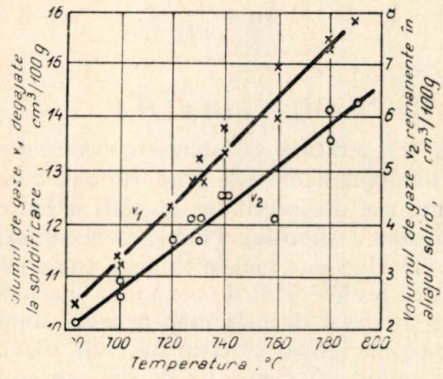


Fig. 3. Variația volumului de gaze cu temperatura la elaborarea aliajului în cuptorul cu creuzet.

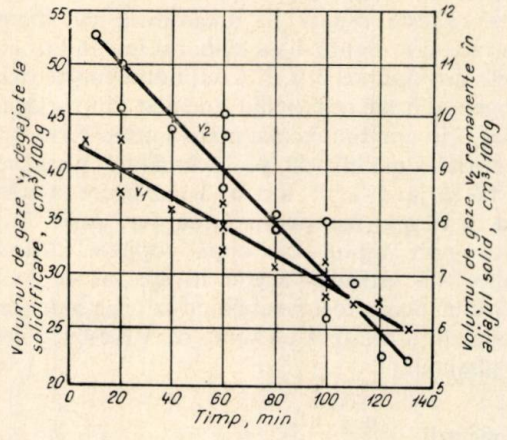


Fig. 4. Variația conținutului de gaze cu timpul, în cazul protecției băii cu argon.

3. Discutarea rezultatelor

În timpul retopirii materiei prime metalice la turnătorie, pentru obținerea aliajului lichid necesar turnării de piese, poate avea loc o difuziune a hidrogenului din atmosfera cuptorului în aliajul lichid sau o difuziune a hidrogenului din aliajul lichid în atmosferă. Azotul este insolubil în aluminiu [1]. Prin urmare, condițiile în care are loc retopirea au un rol mult mai important asupra conținutului de hidrogen dizolvat în aliajul de turnare decît conținutul de gaze din materia primă.

La retopirea aliajelor în vederea turnării, există un sistem eterogen: gaz-aliaj lichid. În cazul cînd retopirea se face în cuptoare deschise, se poate admite că volumul gazelor V care iau parte la procesul de retopire este constant, factorii variabili fiind temperatura și presiunea gazelor.

3.1. *Influența temperaturii asupra solubilității gazelor în aliajele lichide.* Numărul gradelor de libertate ale sistemului eterogen: gaz-aliaj lichid se determină cu regula fazelor a lui Gibbs:

$$n = c - f + 2$$

unde:

n este numărul gradelor de libertate;
c — numărul componenților;
f — numărul de faze.

În acest caz există doi componenți (aliajul lichid și hidrogenul) și două faze (una lichidă și una gazoasă), iar numărul gradelor de libertate, conform relației menționate: $n = 2$.

Prin urmare, concentrația la saturație a componentului X care se dizolvă este funcție de două variabile: presiunea P și temperatura T, deci:

$$X = \varphi\ (P,\ T)$$

Dacă P = constant, $X = \varphi\ (T)$, deci la variația izobară a temperaturii cu dT se va stabili un nou echilibru.

Folosind notațiile:

G — pentru potențialul izobar;
T — pentru temperatura absolută;
P — pentru presiune;
X_i — pentru fracția molară a componentului i;
S — pentru entropie;
H — pentru conținutul caloric (entalpie);

$\bar{G}_i$; $\bar{S}_i$; $\bar{H}_i$; $\bar{V}_i$ — pentru mărimi parțial molare, se obține ecuația de echilibru [2]:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial T}\right)_{P,X_2} dT + \left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial X_2}\right)_{PT} dX_2 = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P dT$$

Dacă se ține seama că:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,X} = -\bar{S}_i \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

și că procesul de difuziune este reversibil, adică:

$$\bar{S}_2 - S_2 = \frac{\bar{H}_2 - H_2}{T}$$

și prin înlocuire se obține [2]:

$$\left(\frac{\partial X_2}{\partial T}\right)_{P_{echil.}} = \frac{\bar{H}_2 - H_2}{T\left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial X_2}\right)_{P,T}}$$

Conform acestei relații, solubilitatea la echilibru este constantă pentru o temperatură dată și depinde de valoarea $(\bar{H}_2 - H_2)$ care este căldura de dizolvare în soluția saturată.

Cum gazele nu se dizolvă în aliajele topite în stare moleculară, ci în stare atomică, pentru disocierea moleculei se consumă energie. În cazul hidrogenului, energia de disociere este de 102,6 kcal/mol [2], de aceea concentrația de echilibru a hidrogenului în aliajele lichide crește cu temperatura aliajului, așa cum reiese din figurile 2 și 3.

Gazele remanente în aliajul solidificat, obținute în cadrul acestei lucrări, au un volum mai mare decît cel obținut de alți cercetători [3, 4] și mult mai mare decît cel corespunzător pentru echilibru în stare solidă. Această diferență este explicabilă. Volumul total de gaze dizolvate în aliajul lichid este, în toate cazurile practice din uzină, mai mare decît cel de echilibru în stare solidă. Prin urmare, la solidificarea aliajului, sistemul gaze-aliaj lichid tinde către un nou echilibru care corespunde la un conținut mult mai mic de gaze, deci solidificarea este însoțită de o degajare de gaze. Volumul de gaze remanente în

aliajul solid a fost mai mare decît cel de echilibru datorită faptului că turnarea probelor pentru studii s-a făcut în forme metalice, deci a avut loc o « îngheţare » a sistemului, ceea ce a împiedicat atingerea concentraţiei de echilibru, sistemul aliaj solid-gaz rămînînd într-un echilibru metastabil.

Din diagramele redate în figurile 2, 3 şi 4 se observă că nici volumul de gaze remanente în aliajul solid nu este constant în toate cazurile, ci depinde de volumul total de gaze dizolvate în aliajul lichid. Această constatare practică nu este în contradicţie cu principiile teoretice referitoare la echilibrul gaz-aliaj lichid. Dacă răcirea aliajului s-ar face cu viteză foarte mică, atunci gazul în exces peste cel de echilibru s-ar putea degaja, astfel că în aliajul solid ar rămîne de fiecare dată acelaşi volum de gaze, şi anume cel corespunzător la echilibru. Deoarece în cadrul acestei lucrări probele s-au turnat în forme metalice, răcirea s-a produs cu viteză mult mai mare decît cea corespunzătoare stabilirii condiţiilor de echilibru. Solidificarea nu s-a produs însă nici instantaneu, astfel că au existat, o bună perioadă de timp, trei faze: aliaj lichid, aliaj solid şi gaze. Ca urmare a acestui fapt, după începerea solidificării tinde să se restabilească un nou echilibru între aliajul solid şi cel lichid. Deci este explicabilă creşterea volumului de gaze din aliajul solid cu volumul de gaze degajate din aliajul lichid.

În această lucrare s-a recurs la turnarea probelor în forme metalice, deoarece s-a căutat să se reproducă condiţiile de lucru din uzină, unde turnarea pieselor se face în forme metalice, deci în mod practic nu interesează solubilitatea hidrogenului la echilibru în stare solidă decît numai informativ, servind ca bază ştiinţifică pentru studiul problemei.

3.2. *Influenţa presiunii asupra solubilităţii gazelor în aliajele lichide.* Presiunea totală a fazei gazoase este practic constantă la retopirea aliajelor neferoase în cuptoare deschise. Deoarece conţinutul de hidrogen din atmosferă este foarte mic (0,00005% în volum la nivelul mării), variaţii mici ale umidităţii atmosferice sau de pe materia primă metalică pot duce la variaţii mari ale presiunii parţiale a hidrogenului faţă de cea obişnuită.

Dacă în sistemul gaz—aliaj lichid, presiunea variază izoterm cu dP, atunci tinde să se stabilească alt echilibru, conform ecuaţiei:

$$\left(\frac{\partial G_2}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial P}\right)_{T,\,X_2} dP + \left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial X_2}\right)_{P,\,T} dX_2$$

Solubilitatea gazelor care nu se dizolvă este proporţională cu presiunea (legea lui Henry), însă hidrogenul se disociază, de aceea procesul de dizolvare a hidrogenului în aliaje lichide cuprinde trei faze [1]:

— disocierea hidrogenului;
— absorbţia hidrogenului la suprafaţa aliajului;
— difuziunea în aliaj.

Din reacţia de disociere şi difuziune:

$$\{H_2\} \rightleftarrows 2[H]$$

şi din constanta de echilibru:

$$K_H = \frac{[H]^2}{\{H_2\}}$$

rezultă că:

$$[H] = K_H \sqrt{p\,\{H_2\}}$$

adică la temperatură constantă concentraţia hidrogenului în aliajul lichid este proporţională cu radicalul de ordinul doi din presiunea parţială a hidrogenului din atmosfera cuptorului. Practic, concentraţia hidrogenului din aliaj este mai mică decît cea corespunzătoare echilibrului pentru presiunea parţială dată, deoarece procesul de difuziune necesită timp.

Trebuie menţionat că datorită razei atomice mici a hidrogenului difuziunea lui în aliaj nu se produce numai prin suprafaţa de contact aliaj lichid-atmosferă, ci şi prin pereţii creuzetului de grafit în care se elaborează aliajul.

Influenţa presiunii parţiale a hidrogenului din atmosferă este redată în diagramele din figura 4. Şarja redată în figura 4 s-a elaborat în condiţii diferite de cele din figurile 2 şi 3. Conţinutul foarte mare de hidrogen din aliajul lichid imediat după topire se explică prin umiditatea mai mare a atmosferei, precum şi datorită umezelii de pe încărcătura metalică. La această şarjă a avut loc o degazificare a aliajului lichid în timpul menţinerii în cuptor. Acest lucru se explică prin faptul că după topirea încărcăturii metalice s-a introdus argon în spaţiul de lucru al cuptorului, deci a fost posibilă difuziunea hidrogenului din aliaj în atmosferă cu toate că a crescut temperatura aliajului.

4. Concluzii

Din studiile teoretice şi practice efectuate în cadrul acestei lucrări, se desprind următoarele concluzii:

1. Solubilitatea hidrogenului în aliajele lichide de aluminiu creşte cu temperatura aliajului, dar este un fenomen reversibil, adică la scăderea temperaturii aliajului scade şi conţinutul de gaze remanente în aliajul solid.

2. Volumul gazelor remanente în aliajul solidificat creşte cu volumul gazelor existente în aliajul lichid.

3. Pentru a obţine piese turnate de calitate, volumul gazelor degajate la solidificare trebuie să fie mai mic ca 12 $cm^3/100$ g aliaj lichid.

4. Protecţia băii de aliaj lichid cu argon are ca efect scăderea volumului de gaz din aliajul solidificat şi îmbunătăţirea calităţii pieselor turnate.

5. Scurtarea perioadei de topire, prin încărcarea materiei prime metalice în cuptorul preîncălzit sau prin folosirea unui cuptor cu capacitate termică ridicată, are ca rezultat dizolvarea unui conţinut mai mic de gaze în aliajul care se elaborează.

Bibliografie

1. Briscan, D. Bazele teoretice ale turnării, Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1966.
2. Carapetiant, M. H. Termodinamica chimică. Trad. din limba rusă, Bucureşti, Editura tehnică, 1953.
3. Ginsberg, H. şi Wolfgang, K. În: Rev. Aluminium (R.F.G.), nr. 6, iun. 1963.
4. Achter, N. În: Rev. Metalurgia (Franţa), **61**, nr. 2, febr. 1964.

V. Săvulescu şi I. Enculescu

Rezultate în raţionalizarea consumului de calcar în industria sodei amoniacale

Este cunoscut că industria sodei foloseşte ca materie primă principală calcarul. Nevoile de calcar ale uzinelor de sodă calcinată sînt foarte mari, avînd în vedere consumul specific de 1,14—1,4 t calcar/t sodă calcinată.

Calitatea calcarului utilizat influenţează în mare măsură valoarea acestui consum, precum şi a celorlalte consumuri specifice (sare, amoniac, cocs, abur etc.).

Deci eficienţa economică a întregii fabricaţii depinde în principal de modul în care este rezolvată aprovizionarea cu calcar, de calitatea lui.

În general, uzinele de sodă, care lucrează prin procedeul amoniacal, folosesc calcar cu conţinut ridicat în $CaCO_3$ (96—99%), în timp ce impurităţile (nisip argilos etc.) nu trebuie să depăşească 1—3%.

Conţinutul mare de impurităţi dereglează procesul calcinării. Pot avea loc aglomerării datorită sinterizării materialului în zona de ardere din cuptor, înrăutăţind bilanţul termic al utilajului, micşorîndu-i capacitatea de producţie.

Varul şi gazul de cuptor fabricate în aceste condiţii sînt sub normele calitative impuse de tehnologia de lucru din industria sodei.

De obicei, în asemenea împrejurări se formează lipituri ale materialului sinterizat care aderă de zidăria de şamotă care căptuşeşte cuptorul la interior, distrugînd-o prematur şi reducîndu-i astfel durata de funcţionare între două reparaţii. Dar nu numai impurităţile din calcar pot provoca asemenea dereglări ale procesului de calcinare. Ele pot fi favorizate şi accentuate de calcar de dimensiunea mult diferită a bulgărilor. Chiar în condiţiile arderii unui calcar lipsit de impurităţi, dar cu dimensiunea granulelor cuprinsă între 10 şi 300 mm, procesul calcinării se desfăşoară anormal. În aceste cazuri particulele mari nu se calcinează suficient şi trebuie reintroduse în circuit, consumînd suplimentar combustibil. În acelaşi timp granulele mici se supraard, varul respectiv fiind inactiv şi deci impropriu utilizării ulterioare în fabricaţie.

Sînt unele uzine de sodă care folosesc calcar granulat în limite mai strînse (60—180 mm în R. P. Bulgaria). Aceasta datorită faptului că exploatările care produc calcarul pentru industria sodei sînt în acelaşi timp furnizoare de calcar pentru alte industrii (de exemplu, industria cimentului). Astfel se valorifică întreaga cantitate de calcar derocată.

Aceste fabrici au consumurile specifice de calcar cocs, sare, abur, amoniac etc. mai mici, în comparaţie cu alte uzine similar dotate tehnic şi care nu beneficiază de un astfel de calcar (tabela 1).

De aici reies preocupările deosebite ale celor care produc sodă pentru rezolvarea mai bună a aprovizionării cu calcar. Tehnologia clasică de

Tabela 1

Uzina	Sort de calcar folosit, mm	Consum specific		Concentraţia CO_2 (media)
		calcar, % t/t	cocs 7 000 kcal/kg, kg/t	
Reka Devnia — R. P. Bulgaria	60—180	1,165	93,8	39,9
Bemburg — R.D.Germană	40—250	1,703	115	38,2
Ianikovo — R. P. Polonă	0—250	1,350	113,9	37,5
U.P.S. — Govora	40—250	1,38	106	37,6
U.P.S. — Ocna Mureş	0—200	1,4	116	37,0

fabricaţie recomandă să se utilizeze calcar cu dimensiunea granulelor cuprinsă între 70 şi 160 mm.

Procentul de calcar cu dimensiunea granulelor mai mică decît 40 mm şi mai mare de 160 mm este variabilă, şi el depinde în mare măsură de mijloacele de exploatare şi sortare ale furnizorilor.

Calcarul folosit la U.P.S.-Govora şi furnizat de exploatarea Bistriţa-Pietreni are în medie compoziţia granulometrică redată în tabela 2.

Tabela 2

Calcar < 40 mm, %	Calcar 40—70 mm, %	Calcar 70—160 mm, %	Calcar 160—200 mm, %	Calcar > 200 mm, %
2,42	17,16	69,9	7,64	2,88

Exploatările de calcar organizate numai pentru nevoile uzinelor de sodă, din considerente economice, nu livrează calcar aşa cum doresc consumatorii (granulat 70—160 mm).

Gradul de recuperare (cantitatea de calcar 70—160 mm/cantitatea totală de calcar derocat) îi obligă la acest lucru în lipsa unui consumator pentru sorturile din afara granulaţiei normale.

De aceea, consumatorul fie că sortează calcarul mai mic de 70 mm pe cheltuială proprie şi îl foloseşte eventual în alte tehnologii, fie că-l arde în cuptoare ca atare, consecinţele economice sînt necorespunzătoare în ambele cazuri.

Din datele existente la U.P.S.-Govora rezultă că circa 15—20% din totalul calcarului aprovizionat reprezintă sortul 0—70 mm. Conform prescripţiilor tehnologice, această cantitate ar trebui eliminată din şarjele supuse calcinării, după cum s-a arătat.

Din considerente economice a fost necesară adoptarea unei soluții de compromis. Astfel se supune calcinării calcarul cu granulometria cuprinsă între 40 și 250 mm, excluzîndu-se din șarje sortul 0—40 mm, care prin conținutul său ridicat de argilă și nisip devine impropriu tehnologiei de ardere.

Cu toate acestea, anual se pierd importante cantități de calcar (la U.P.S.-Govora, 30 300 t în 1963, 32 600 t în 1964, 33 969 t în 1965, 37 974 t în 1966).

La aceste pagube se adaugă și acelea care se datoresc procesului de calcinare a calcarului sort 40—250 mm.

Lărgirea gamei granulometrice a calcarului duce la un proces de calcinare instabil, cu o permanentă perturbație a zonei de ardere.

Acest lucru determină atît sporirea consumurilor specifice, micșorarea capacității de producție a cuptorului, cît și înrăutățirea calității varului și a gazului de cuptor.

Studiind structura granulometrică a calcarului de dimensiuni cuprinse între 0 și 70 mm (tabela 3) se constată că circa 17% reprezintă sortul de dimensiuni cuprinse între 40 și 70 mm. De asemenea, din datele furnizate de exploatările de calcar rezultă că 15—20% din cantitatea totală de calcar rezultată din tehnologie (cariere mecanizate) are dimensiuni cuprinse între 40 și 70 mm.

Rezultă necesitatea valorificării corespunzătoare cu mare eficiență economică, a întregii cantități de calcar (sort de 40—80 mm și sort de 80—160 mm), obținută în exploatări.

De aceea, în anul 1966, pe baza unor cercetări și experimentări efectuate la U.P.S.-Govora, s-a studiat arderea în cuptoarele de var existente a sortului 40—80 mm.

Ideea de la care s-a pornit a fost fracționarea gamei granulometrice astfel încît să se ardă în cuptoare separate diferitele sorturi de calcar cu dimensiunile granulelor apropiate.

Tabela 3

Calcar 0—10 mm, %	Calcar 10—20 mm, %	Calcar 20—30 mm, %	Calcar 30—40 mm, %	Calcar 40—70 mm, %
22,8	24,4	3,4	32,2	17,2

În același timp consumul de combustibil scade cu 5%, varul fabricat fiind mult mai activ.

Comparația indicilor și parametrilor de funcționare este dată în tabela 4, de unde reiese faptul că trecerile de la un sort la altul produc dereglări ale regimului de ardere, cu înrăutățirea indicilor de funcționare pe o durată de 4—6 zile.

De aceea, se recomandă ca funcționarea pe sorturi să fie îndelungată, evitîndu-se regimul instabil specific perioadei de trecere de la un sort la altul. De asemenea este necesar să se folosească rezerva de capacitate de calcinare care apare în aceste condiții, deoarece la încărcări mai mici se supraarde varul.

Concluzii

a) Eficiența fabricației de sodă calcinată amoniacală este condiționată în mare măsură de calitatea calcarului, care este principala materie primă. Din experimentări rezultă că micșorarea gamei granulometrice a calcarului utilizat are o influență hotărîtoare asupra tehnologiei de calcinare și a întregii tehnologii de fabricație a sodei.

Aceasta justifică aplicarea cu mare eficiență economică în cadrul uzinelor de sodă, a funcționării continue a cuptoarelor cu calcar pe 2—3 fracțiuni de granulație, în funcție de posibilitățile de aprovizionare și de mijloacele tehnice din dotare.

b) Pentru creșterea gradului de recuperare din carierele de calcar, unde nu există posibilități de folosire în alte industrii a tuturor sorturilor, să se

Tabela 4

	Debit aer, m^3/h	Presiune bază, mm H_2O	Temperatura varului, °C	Temperatura gazelor evacuate, °C	Concentrația CO_2, %	η termic, %	Activitatea varului, %	Material nears, %
Cuptor în care se arde calcar 40—80 mm	9 550	104	44	140	38,8	75	94,2	2,6
Cuptor în care se arde calcar 40—250 mm	9 000	100	40	166	38,0	71,4	86,6	7,6

Experimentarea a dovedit că utilajul clasic (cuptorul vertical) se pretează funcționării și cu calcar 40—80 mm fără modificări constructive importante. Mai mult, regruparea granulației în șarje duce la o mare stabilitate a regimului de lucru la ambele cuptoare (acela care folosește calcar 40—80 mm și acela care folosește sortul de 80—250 mm).

Cuptorul care calcinează sortul de 40—80 mm poate prelucra o cantitate mai mare cu 15—20% decît în condiții normale, parametrii de funcționare fiind mult îmbunătățiți.

fabrice sorturi corespunzătoare folosirii lor în cuptoarele verticale din dotarea uzinelor de sodă.

Bibliografie

1. Grycza, W. Tehnologia sodei amoniacale, p. 30—59.
2. Peteu, I. Tehnologia sodei și a produselor sodice, ed. 1960, p. 24.
3. Wuhrer, Reacțiile din cuptorul vertical pentru var încălzit cu cocs, traducere I.D.T., dosar 51532.
4. Eigen, H. Probleme ale cuptorului vertical de var încălzit cu cocs, traducere I.D.T., dosar 51522.
5. Niewiadomschi, J. Cuptoare pentru arderea varului, traducere I.D.T.
6. Eigen, H. Economii de combustibil în cuptorul vertical de var, traducere I.D.T., dosar 51519.
7. * * * Teoria și practica fabricării varului, traducere I.D.T., dosar 36713,
8. * * * Cîteva cercetări fizice și chimice asupra arderii și stingerii varului, traducere I.D.T., dosar 37551.

Ludmila Stoica

ALUMINE.
Caracteristici și date structurale obținute prin difracție de raze X

Prin calcinarea hidroxizilor de aluminiu în domeniul de temperaturi cuprins între 200 și 1 200°C, se obțin seriile polimorfe ale aluminelor, care, datorită proprietăților lor catalitice, prezintă un interes deosebit pentru industria chimică și deci a creat un subiect de studiu pentru mulți cercetători.

Articolul de față încearcă să sintetizeze datele de difracție de raze X obținute pentru alumine de diverșii cercetători din cele mai multe ori corelate cu informații de spectroscopie în infraroșu, difracție de electroni, analiză termică diferențială sau analiză termogravimetrică.

Nomenclatura

Studiind materialul bibliografic referitor la transformările termice ale hidraților și polimorfismul aluminei, în primul rînd se constată neconcordanța în ceea ce privește nomenclatura, aceasta variind cu grupele de cercetători și țară.

Tabela 1

Compoziția chimică	Denumirea mineralogică	Notația		Prescurtarea folosită în text
		americană	britanică (după Haber)	
$Al_2O_3.3H_2O$	gibsit (hidrargilit)	α-trihidrat	γ-trihidrat	H
	bayerit	β-trihidrat	α-trihidrat	By
	nordstrandit	γ-trihidrat	—	N
$Al_2O_3.H_2O$	boehmit	α-monohidrat	γ-monohidrat	Bo
	diaspor	β-monohidrat	α-monohidrat	Di

În tabela 1 sînt trecute notațiile cel mai des întîlnite pentru hidrați: notația mineralogică, frecvent utilizată de europeni, cea americană (ALCOA) și cea engleză, inspirată după clasificarea dată de H a b e r pentru oxizii de fier și aluminiu.

Tabela 2

Compoziția chimică	Tipul de alumină și domeniul de temperaturi în care se obține	Notația		
		americană	britanică	franceză
$Al_2O_3.nH_2O$ $0 < n < 0,6$	Alumine de joasă temperatură (< 600°C)	—	—	ρ
		χ	χ+γ+	χ*+γ
		η	γ+	η
		γ	δ+	γ
	Alumine de înaltă temperatură (850–1000°C)	δ	δ+θ	δ
		κ	κ+θ	κ*+δ
		θ	θ	θ
Al_2O_3	> 1100°C	α	α	α

Tabela 2 redă notațiile folosite pentru alumine. Ele sînt comparate cu cele americane (ALCOA) care se iau ca bază ținînd cont de faptul că au fost primele care au luat o extindere mai largă.

De remarcat este faptul că francezii în studiile lor folosesc aceleași notații ca și americanii, dar constată că fazele χ și κ obținute de americani nu sînt pure; fazele pure sînt notate de ei cu χ* și κ*, relațiile dintre χ și χ* și κ și κ* rezultînd din tabelă. Englezii, cu toate că folosesc aceleași simboluri, semnificația lor pentru fazele γ și δ este alta decît cea americană.

În literatura de specialitate în afara acestor faze regăsite de majoritatea cercetătorilor, se mai întîlnesc și alte faze cum ar fi ζ, β, ε, λ, ξ, ν.

Hidroxizii de aluminiu și descompunerea lor termică

Hidroxizii de aluminiu sau hidrații de alumină se află în natură sub cinci stări cristaline principale corespunzătoare celor două grade de hidratare (conform tabelei 1); ei se pot prepara și în laborator prin diferite metode. Modul de preparare, gradul de cristalizare și granulația influențează descompunerea lor termică. Tabela 3 rezumă proprietățile fizice (structură și densitate) a celor cinci hidrați.

Tabela 3

Hidratul	Boehmit	Diaspor	Hidrargilit	Bayerit	Nordstrandit
Sistemul de cristalizare	ortorombic	ortorombic	monoclinic	monoclinic	triclinic
Grupa spațială	D_{2h}^{17}	V_h^{16}	C_{2h}^5	C_{2h}^2	—
a	2,85	4,40	8,62	4,72	8,893
b	12,2	9,39	5,06	8,68	5,004
c	3,69	2,84	9,70	5,06	10,237
Unghiul	—	—	85°26'	90°11'	α=92°56' β=110°23' γ=90°32'
d ($g.cm^{-3}$)	3,01	3,44	2,42	2,53	2,42–2,51

În continuare se analizează modul de deshidratare a fiecărui hidrat în parte.

Diasporul (Di). Deshidratarea diasporului nu prezintă nici o complicație. Cercetătorii care s-au ocupat de acest monohidrat au ajuns la concluzia că în jurul temperaturii de 450—500°C se transformă în α-alumină, fără distrugerea formei exterioare a cristalului și dezorganizarea lui internă.

$$Di \xrightarrow{450—500°C} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Boehmitul (Bo). Procesul de deshidratare al boehmitului a dus la unele neconcordanțe în ceea ce privește produsele deshidratării obținute de diferiții experimentatori.

S t u m p f și colaboratorii [7] au lucrat cu boehmit bine cristalizat. Calcinînd probele din 100 în 100°C timp de o oră, în aer sau vapori de apă, ei obțin următoarea succesiune a fazelor:

$$Bo \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

T h i b o n și colaboratorii [9] calcinînd boehmitul timp de două ore la temperaturi cuprinse între 600 și 1 400°C obțin:

$$Bo \rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Brown şi colaboratorii [11] sînt primii care remarcă influenţa stării de cristalizare a boehmitului asupra seriei de descompunere termică notînd că boehmitul prost cristalizat se descompune după schema:

$$Bo \rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

iar cel bine cristalizat, prin calcinare, dă:

$$Bo \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Day şi Hill [12] dau următoarea succesiune a fazelor:

$$Bo \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Prettre şi colaboratorii [13] consideră că deshidratarea este invariabilă şi are loc astfel:

$$Bo \rightarrow \eta \rightarrow \theta' \underset{800°C}{\rightarrow} \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

(faza θ',după cum remarcă autorii, este o fază identică cu θ dar prost cristalizată).

Glemser şi Rieck [19], prin studii conjugate de termogravimetrie şi difracţie de raze X, conchid că evoluţia are loc astfel:

$$\underset{<325°C}{Bo} \longrightarrow \underset{500-900°C}{\eta} \longrightarrow \underset{1\,000-1\,100°C}{\theta} \longrightarrow \underset{>1\,150°C}{\alpha\text{-}Al_2O_3}$$

Tertian şi Papée [23] remarcă faptul că boehmitul bine cristalizat dă prin deshidratare succesiunea de faze:

$$Bo \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

în timp ce pseudoboehmitul generează faza η-Al_2O_3.

Torkar şi Krischner [32], lucrînd cu boehmit bine cristalizat, obţin:

$$Bo \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

iar din boehmit prost cristalizat obţin:

$$Bo \rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Sato [33] prin studii de difracţie de raze X şi spectroscopie în infraroşu arată că prin deshidratarea boehmitului obţinut din hidrargilit sau bayerit în condiţii hidrotermale se obţine:

$$Bo \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Iler [30], prin deshidratarea boehmitului fibrilar coloidal, obţine:

$$\underset{}{Bo} \longrightarrow \underset{800°C}{\gamma} \longrightarrow \underset{1\,000°C}{\theta} \longrightarrow \underset{1\,050°C}{\alpha\text{-}Al_2O_3}$$

Prin adăugarea unei cantităţi mici de SiO_2 [37] înainte de începerea tratamentului, el observă că transformarea este întîrziată şi fazele se obţin la temperaturi mai ridicate.

Din cele expuse se constată că majoritatea autorilor admit faptul că deshidratarea se efectuează în mai multe etape dar nu sînt de acord asupra produselor de tranziţie obţinute prin deshidratare. Aceste neconcordanţe se clarifică în mare măsură dacă se ţine cont de substanţele iniţiale şi caracteristicile lor (dimensiunile particulelor, gradul de cristalizare, mecanismul de formare a monohidratului) folosite la deshidratare. Toţi cercetătorii au lucrat cu boehmit, dar unii au folosit boehmitul bine cristalizat iar alţii pseudoboehmitul. Obţinerea pseudoboehmitului nu este o problemă. Mult mai greu se obţine boehmitul bine cristalizat care necesită condiţii de presiune, temperatură şi umiditate bine determinate şi riguros menţinute.

De regulă, boehmitul bine cristalizat se obţine prin autoclavarea hidrargilitului, bayeritului şi a oxizilor de aluminiu, în afara celor încălziţi la temperaturi ridicate [23, 26, 28], în prezenţa apei la temperaturi cuprinse între 150 şi 260°C. Formarea boehmitului bine cristalizat are loc mai repede în soluţii alcaline. Compoziţia lui este nestoichiometrică [7, 16, 23] datorită excesului de apă care poate ajunge pînă la 20% şi care nu se elimină decît la temperaturi în jur de 300°C, motiv pentru care se numeşte şi boehmit nestoichiometric.

Aceste varietăţi de boehmit cu grad de cristalizare diferit, cu adaosuri sau impurităţi, datorită modului lor de preparare, au particularităţile lor care determină lanţul de deshidratare şi temperaturile la care apar fazele, efectul structurii lor persistînd pînă la temperaturi ridicate [10, 34].

Tabela 4

	Boehmit bine cristalizat	Pseudoboehmit
Preparare	$t \geqslant 120°C$	$t \leqslant 100°C$
Compoziţie chimică H_2O/Al_2O_3 (în mol)	1,0–1,2	1,45–2,0
Suprafaţă specifică, m^2/g	cîteva unităţi	200–360
Descompunerea la tratament termic	350°C	progresiv
Alumina de tranziţie obţinută	γ	100–350°C η

Proprietăţile comparate ale boehmitului bine cristalizat şi ale pseudoboehmitului (boehmit prost cristalizat) care de fapt este un gel cu elemente de structură boehmitică, sînt redate în tabela 4 [23]. Imaginea de difracţie de raze X a pseudoboehmitului este caracterizată printr-un număr de benzi sau linii intense largi al căror maxim coincide deseori cu liniile cele mai intense ale boehmitului bine cristalizat [28].

Bayeritul (By) este un trihidrat frecvent utilizat la prepararea unor alumine active. Caracterul deshidratării sale a fost studiat de mulţi cercetători. Ei au admis că bayeritul începe să se deshidrateze spre 145°C.

Stumpf şi colaboratorii [7] obţin:

$$By \rightarrow Bo \rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Thibon şi colaboratorii [9] arată că la deshidratare se obţine seria:

$$By \longrightarrow \underset{200-500°C}{Bo} \longrightarrow \underset{600-800°C}{\eta} \longrightarrow \underset{1\,000-1\,100°C}{\theta} \longrightarrow \underset{>1\,200°C}{\alpha\text{-}Al_2O_3}$$

Day şi Hill [12] indică succesiunea:

$$By \rightarrow Bo \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Alexanian [18] dă seria:

$$By \longrightarrow \underset{220°<}{\gamma} \longrightarrow \underset{360°C}{\delta} \longrightarrow \underset{450°C}{\theta} \longrightarrow \underset{900°C}{\alpha\text{-}Al_2O_3} \qquad 1\,300°C$$

şi remarcă faptul că între 360 şi 900°C este de fapt faza γ care se organizează din ce în ce mai bine.

Glemser şi Rieck [19] dau seria:

$$By \rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$
$$\searrow Bo \nearrow$$

Tertian şi Papée [23] prin deshidratare obţin seria:

$$By \rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

şi remarcă faptul că metodele clasice de preparare indicate în literatura de specialitate nu duc la bayeritul pur în sens structural. Apare şi o fracţiune de boehmit datorită granulelor nu prea fine de bayerit în care se creează condiţiile hidrotermale necesare formării acestuia. Cantitatea de boehmit, o dată cu creşterea temperaturii, generează fazele γ şi δ care se adaugă seriei normale de deshidratare a bayeritului, în cantitate mică, corespunzătoare fracţiunii existente de monohidrat.

Torkar şi Krischner [32] lucrînd cu bayerit bine cristalizat, de granulaţie mică, obţin:

$$By \rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Sato [24] prin studii conjugate de difracţie de raze X, spectroscopie în infraroşu şi analiză termică diferenţială, obţine:

$$By \rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$
$$\searrow Bo \nearrow$$

Din analiza datelor menţionate rezultă că schema cea ma probabilă de deshidratare a bayeritului este:

$$By \xrightarrow{(Bo)} \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$
$$\downarrow$$
$$Bo \longrightarrow \gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

În funcție de tipul tratamentului (viteza și durata lui) și dimensiunile granulelor de bayerit se formează boehmitul sau pseudoboehmitul care poate atinge un procentaj de maximum 20% și care imprimă particularitățile lui procesului de deshidratare a bayeritului, realizîndu-se astfel schema indicată.

Nordstranditul (N) este un trihidrat nestoichiometric [45], descoperit relativ recent [44], intermediar între hidrargilit și bayerit și definit de unii ca un bayerit cu rețea distorsionată [46] sau bayerit II. Structura lui a fost rezolvată de S a a l f e l d și M e h r o t r a [49].

Se deosebește de hidrargilit prin lipsa ionilor alcalini în rețea, iar de bayerit prin faptul că nici chiar în prezența acestora nu se transformă în hidrargilit.

U. H a u s c h i l d [47] indică următoarea serie de descompunere termică:

$$N \xrightarrow{\text{substanță aproape amorfă + grupări OH}} \eta \xrightarrow[400-600^\circ C]{} \theta \xrightarrow[900-1000^\circ]{} \alpha\text{-}Al_2O_3 \quad (>1100^\circ C)$$

η-Alumina obținută prin calcinarea acestui trihidrat la temperatura de 620°C este pură din punct de vedere structural [48] și prezintă o activitate catalitică deosebit de ridicată.

Hidrargilitul (H) prezintă interes deoarece este punctul de plecare în procesul de fabricare a aluminiului cît și materia primă pentru obținerea aluminelor active comerciale.

Hidrargilitul cristalizează doar în prezența ionilor de sodiu care nu pot lipsi la prepararea lui.

Deshidratarea acestui trihidrat este complexă datorită faptului că în anumite condiții de presiune, temperatură și umiditate generează boehmitul și bayeritul, modificînd astfel lanțul normal de deshidratare, fapt care a dus la multe confuzii.

S t u m p f și colaboratorii [7], la deshidratarea hidrargilitului, obțin:

$$H \rightarrow Bo \rightarrow \chi \rightarrow \gamma \rightarrow \varkappa \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

T h i b o n și colaboratorii [9], un an mai tîrziu, publică rezultatele lor:

$$H \rightarrow B\mathfrak{o} \rightarrow \varkappa' \rightarrow \varkappa \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

De-abia în 1953 B r o w n și colaboratorii [11] prin studii de difracție de raze X și analiză termică diferențială indică două evoluții în procesul de deshidratare a hidrargilitului:

$$H \nearrow Bo \xrightarrow[200^\circ C]{} \xrightarrow{500^\circ C} \gamma \xrightarrow{800^\circ C} \delta \xrightarrow{900^\circ C} \theta \xrightarrow{1\,000^\circ C} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

$$H \searrow \chi \xrightarrow[300^\circ C]{} \xrightarrow{800^\circ C} \varkappa \xrightarrow{1\,000^\circ C} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Analiza termică diferențială a hidrargilitului dă o curbă cu trei picuri sub temperatura de 550°C, aceasta demonstrînd faptul că H se descompune prin două mecanisme, cele trei picuri datorîndu-se trecerilor: $H \rightarrow Bo$, $H \rightarrow \chi$ și $Bo \rightarrow \gamma\text{-}Al_2O_3$. Totodată ei subliniază faptul că temperaturile trebuie luate ca valori orientative, apariția unei anumite faze la o anumită temperatură fiind determinată și de condițiile în care are loc deshidratarea.

D a y și H i l l [12] confirmă concluziile lui B r o w n și colaboratorii remarcînd în plus faptul că produsele obținute prin calcinarea hidrargilitului sînt îndeosebi determinate de condițiile de deshidratare. Într-un sistem închis în care vaporii de apă sînt reținuți în contact cu χ-alumina, are loc conversia completă în boehmit, la temperaturi mai înalte obținîndu-se seria:

$$Bo \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Într-un sistem în care vaporii de apă sînt îndepărtați rapid, se obține amestecul celor două serii [11].

P r e t t r e și colaboratorii [13] dau seria:

$$H \rightarrow Bo \rightarrow \left.\begin{matrix}\eta,\\ \varkappa,\end{matrix}\right\} \rightarrow \varkappa \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

G l e m s e r și R i e c k [19] dau seria:

$$H \longrightarrow Bo \xrightarrow[500-800^\circ C]{} \varepsilon \xrightarrow[960-1050^\circ C]{} \varkappa \xrightarrow[1140^\circ C]{} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

A l e x a n i a n [18], prin analiză termică diferențială demonstrează valabilitatea seriei:

$$H \longrightarrow Bo \longrightarrow \text{o fază} \longrightarrow \gamma \longrightarrow \delta \longrightarrow \varkappa \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

$< 220^\circ C \quad \leqslant 280^\circ C \quad 380^\circ C \quad 440^\circ C \quad 9\,560^\circ C \quad 950^\circ C \quad 1100^\circ C$

În 1958 T e r t i a n și P a p é e [23], făcînd un studiu sistematic, clarifică în mare măsură această problemă. Ținînd cont de granulația hidratului și condițiile de deshidratare, dau următoarea schemă:

Pentru hidrat fin și deshidratare lentă:

$$H \nearrow \text{presiunea atmosferică} \rightarrow \chi^* \rightarrow \varkappa^* \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

$$H \searrow \text{vid} \rightarrow \rho \rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Pentru hidrat de granulație mare și deshidratare lentă:

$$H \nearrow \text{presiunea atmosferică} \nearrow Bo \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

$$\text{presiunea atmosferică} \searrow \chi^* \rightarrow \varkappa^* \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

$$H \rightarrow \text{vid} \nearrow Bo \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

$$\text{vid} \searrow \rho \rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Ca și în cazul bayeritului, și aici, folosind hidrargilit de granulație mare, la începutul deshidratării apare boehmitul, importanța acestei fracțiuni depinzînd de condițiile experimentale (nu scade sub 20%). Autorii remarcă faptul că mersul normal al deshidratării hidrargilitului este:

$$H \rightarrow \chi^* \rightarrow \varkappa^* \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3,$$

acesta deviind spre seria:

$$H \rightarrow \rho \rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

atunci cînd se lucrează, fie la începutul deshidratării în vid, fie făcînd o deshidratare semiinstantanee a trihidratului. Formarea boehmitului, cu toate că intervine în mod sistematic în cazul hidrargilitului obișnuit, are un caracter accesoriu și nu modifică fundamentele transformării.

B r i n d l e y și C h o e [29] prin difracție de raze X, electroni, spectroscopie în infraroșu, măsurători termogravimetrice și analiză termică diferențială, arată că deshidratînd un hidrargilit de granulație mică ($< 1\ \mu$) în aer, obțin:

$$H \xrightarrow[270-870^\circ C]{} \chi \xrightarrow[900^\circ C]{} \varkappa \longrightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Analizînd faza $\varkappa$, ei ajung la concluzia că aceasta coexistă cu ν-și ξ'-Al_2O_3.

T o r k a r și K r i s c h n e r [32] nu au putut obține hidrargilit fără urme de Na_2O de unde trag concluzia că acesta nu poate exista fără impurități. Ei dau următoarea serie de deshidratare:

$$H \rightarrow (Bo) \rightarrow \chi \rightarrow \varkappa \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

S a t o [38], prin difracție de raze X și spectroscopie în infraroșu, obține:

$$H \xrightarrow[300^\circ C]{} \lambda \xrightarrow[900^\circ C]{} \varkappa \xrightarrow[1\,000^\circ C]{} \theta \xrightarrow[1\,100^\circ C]{} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Din cele menționate se poate trage concluzia că mersul normal al deshidratării hidrargilitului de granulație mică ($\sim 0{,}1\ \mu$) la presiune atmosferică este:

$$H \rightarrow \chi \rightarrow \varkappa \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Diferențele care apar în raport cu această serie în rezultatele publicate se datoresc atît stării inițiale a hidratului (în mod deosebit granulație) cît și tipului de tratament aplicat în procesul de deshidratare. De ansamblul acestor condiții depind apariția boehmitului (în cantitate neglijabilă sau nu) și calitatea lui (boehmit ce se formează la începutul deshidratării) și deci evoluția ulterioară a procesului. Pe lîngă fazele χ și $\varkappa$ specifice seriei hidrargilitului, se vor suprapune fazele generate de descompunerea boehmitului format. Încălzirea lentă, caz în care condițiile hidrotermale sînt mai corect menținute, va duce la formarea boehmitului bine cristalizat în granulele mai mari de hidrargilit, iar încălzirea bruscă va duce la formarea pseudoboehmitului. Continuînd deshidratarea apar produsele ambelor serii. Astfel fazele χ și $\varkappa$ nu mai sînt faze pure, ci apar ca un amestec de β cu γ sau η (în funcție de natura boehmitului), respectiv $\varkappa$ amestecat cu δ sau θ.

Cum suprapunerea acestor efecte a fost de multe ori neglijată, a apărut neconcordanța mai mare sau mai mică în rezultatele obținute, fapt care s-a reflectat și în datele de structură obținute prin difracție de raze X, corespunzătoare acestor faze — χ și $\varkappa$ (tabelele 7 și 8).

Aluminele de tranziție

η-Alumina este o fază mult studiată datorită utilizării ei în procesele catalitice întîlnite des în industria chimică. Se obține prin deshidratarea hidrargilitului, pseudoboehmitului și bayeritului în domeniul de temperaturi 500—850°C. Se poate obține tot prin tratament termic și din unele săruri de aluminiu [25] în același domeniu de temperaturi. Are densitatea cuprinsă între 2,5 și 3,6 g.cm^{-3}. Variația mare de densitate se datorește cantității de apă adsorbite în condiții normale de păstrare, cantitate ce poate fi mai mare sau mai mică în funcție de modul de preparare a aluminei.

Structura acestei alumine a fost determinată ca fiind cubică de tip spinel (grupa spațială O_h^7— Fd3m). Structura spinelică se datorește mineralului cu același nume în a cărui celulă elementară sînt opt molecule de tipul M_3O_4 (*M*-metal). Caracteristica acestei structuri este faptul că ionii de oxigen formează o rețea cubică cu împachetare aproape compactă. Astfel se realizează două tipuri de coordinații: una tetraedrică convenabilă ionului bivalent și alta octaedrică, celui trivalent.

Datorită ionului de aluminiu care în combinație cu oxigenul nu poate fi decît trivalent (Al^{3+}) și formulei chimice a aluminei, o astfel de structură nu poate fi realizată decît dacă în celula elementară intră un număr fracționar de molecule de Al_2O_3 sau ceea ce este echivalent cu opt molecule de tipul $Al_{8/3}^{3+}O_4$. Aceasta înseamnă că în celula elementară sînt mai puțini cationi decît în spinelul clasic, restul pozițiilor cationice rămînînd vacante. Structura astfel realizată este o structură cu vacanțe, prezența lor fiind impusă de echilibrul sarcinilor ionice în rețea. Vacanțele au coordinație tetraedrică deoarece în acest caz ionii de Al^{3+} trebuie să realizeze în medie două sarcini pe fiecare centru. Tocmai aceste vacanțe au determinat pe unii cercetători să denumească structura η-aluminei ca o structură spinelică cu defecte.

Parametrul de rețea al η-aluminei este cuprins între 7,73 și 8,06 Å.

Imaginea de difracție de raze X este formată din linii largi. Lărgirea liniilor este determinată de dimensiunile mici ale cristalitelor (dimensiune medie ~ 50 Å). Cu creșterea temperaturii apar linii suplimentare. Aceste linii, după unii cercetători [6], [7], se datoresc faptului că η-Al_2O_3 nu are o structură de spinel cubic, ci este o formă tetragonală a spinelului cu raport axial $c/a = 1{,}12$, fapt confirmat și de observația lui L i p p e n s [28] că liniile (400) și (440) sînt asimetrice, iar după alții se datoresc tocmai transformărilor continue spre forma stabilă și bine determinată θ.

γ-Alumina este o alumină despre care se știe precis că se obține doar prin calcinarea boehmitului bine cristalizat în aer în domeniul de temperaturi 450—750°C.

O alumină bine cristalizată se obține greu [25, 35]. Totuși I l e r [37] comunică faptul că el a obținut o γ-Al_2O_3 specială, deosebit de bine cristalizată, cu suprafață specifică de 85 m^2 g^{-1} din boehmit fibrilar coloidal (în care înainte de tratament s-a introdus o cantitate mică de SiO_2) calcinat în aer la 945°C, timp de 135 ore.

Structura γ-aluminei este înrudită cu a spinelului, η-Al_2O_3 fiind ușor deformată tetragonal, cu constantele de rețea $a = b = 7{,}96$ Å, $c = 7{,}82$ Å și raport axial $a/c = 1{,}018$ [28].

Datorită deformării tetragonale a spinelului, liniile indexate prin (400) și (440) la η-Al_2O_3 la γ-Al_2O_3 se despică în cîte un dublet, despicarea fiind o caracteristică a imaginii de difracție de raze X a acestei alumine ce constă din linii puține și lărgite.

În condiții hidrotermale, deformarea tetragonală a γ-aluminei se accentuează; gradul de deformare măsurat prin raportul axial variază cu temperatura și mai mult cu presiunea. O dată cu restabilirea condițiilor inițiale, raportul axial nu-și mai recapătă valoarea inițială. Aceste modificări sînt însoțite de modificări ale conținutului de apă puternic legată [43] pe sau în alumină, sub formă de OH [28], fapt ce a determinat pe cercetători [35, 39, 40] s-o denumească «lattice water».

Comparații între η- și γ-alumină

Mulți cercetători [7, 11, 38], arată că fazele η și γ sînt foarte asemănătoare. Ca aspect general al diagramelor de difracție de raze X, diferențele între aceste faze sînt mai subtile. Ambele au linii puține și largi, într-un eventual amestec suprapunîndu-se și făcînd imposibilă identificarea celor două faze.

Astfel liniile η-aluminei, care sînt mai difuze, diferă ca intensitate de liniile γ-aluminei. De asemenea, la η-alumină linia (111) situată la 4,6 Å este difuză (ascuțită cu bază lată), iar liniile de la 1,98 și 1,40 Å indexate prin (400) și respectiv (440) la η, la γ se despică în două componente [7, 28, 35].

G. Y a m a g u c h i și colaboratorii [35, 39, 40] mai remarcă o deosebire între aceste alumine, și anume natura apei conținută pe sau în alumină. La γ-alumină această apă, în caz de eliminare, modifică raportul axial, pe cînd la η-alumină pierderea de apă nu duce la modificări ale acestuia, fapt ce a determinat pe autori s-o denumească «non lattice water».

Folosind o metodă de studiu originală, A. J. L é o n a r d și colaboratorii [50] arată că și distribuția cationilor de aluminiu în cele două tipuri de coordinație diferă în sensul că γ-Al_2O_3 conține mai mulți cationi de coordinație tetraedrică decît η-Al_2O_3.

În tabelele 5 și 6 sînt trecute datele structurale corespunzătoare celor două faze, obținute prin difracție de raze X, de diferitele grupe de cercetători.

χ-Alumina se obține prin calcinarea hidrargilitului microcristalin în aer. B r i n d l e y și C h o e [29], prin difracție de

Tabela 5

$\eta - Al_2O_3$

Stumpf și colab. [7]		Day, Hill [12]		Brown și colab. [11]		Thibon și colab. [9]		Prettre și colab. [13]		Tertian și Papée [23] (600°C)		Torkar și colab. [36]		Rooksby [20]		Sato [38]	
d(Å)	Irel	hkl	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel
4,6	w	111	4,54	3	4,5	wb	4,7	w	4,6	w	4,66	10	4,6	2	4,55	4	4,55	w
2,8	vvw	220	2,79	2	2,77	vwb	2,8	w	2,8	w	2,805	12	2,8	1	2,79	2	2,80	wb
2,4	m	311	2,388	7	2,40	mb	2,40	ms	2,4	m	2,397	50	2,4	6	2,381	8	2,40	m
2,29	vw	222	2,277	5	2,29	wb	2,27	m	2,29	vw	2,283	20	2,29	1	2,271	5	2,30	w
1,985	ms	400	1,982	9	1,98	msb	1,97	s	1,98	s	1,982	70	1,99	8	1,973	10	1,99	ms
1,53	vvw	333 511	1,518	2	1,53	vwb	1,527	w	1,53	vw	1,52	12	1,53	1	1,517	3	1,54	vwb
1,405	s	440	1,394	10	1,40	msb	1,395	s	1,40	s	1,399	80	1,41	10	1,392	10	1,40	s
1,21	?	533	1,22	1	—		—		—		—		—		—	—	—	
1,145	vvw	444	1,139	3	—		—		—		—		—		1,138	2	—	
1,035	?	553 731	1,02	1	—		—		—		—		—		1,025	1	—	
0,995	?	800	0,989	2	—		—		—		—		—		0,987	1	—	
	—		0,910	2	—		—		—		—		—		—	—	—	
	—	840	0,884	1	—		—		—		—		—		0,882	1	—	
	—		0,832	2	—		—		—		—		—		—	—	—	
	—	844	0,807	4	—		—		—		—		—		0,804	2	—	

v = foarte, w = slab, m = mediu, s = intens, b = lat

Totodată, din tabele rezultă că unii cercetători folosesc scara de intensități de la 1 la 10, iar alții de la 1 la 100.

Tabela 6

$\gamma-Al_2O_3$

Stumpf şi colab. [7]		Thibon şi colab. [9]		Brown şi colab. [11]		Ginsberg şi colab. [21]		Tertian şi Papée [23] (500°C)		Torkar şi colab. [36]		Sato [38]	
d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel
—		4,51	w	4,5	wb	—		—		4,6	3	—	
—		—		—		—		—		3,25	1	—	
2,75	vw	2,76	wm	2,77	vwb	2,70	2	2,79	6	2,8	1	2,79	vw
2,43	m	2,42	m	2,41	mb	2,41	6	2,423	30	2,4	8	2,43	mb
2,295	m	2,28	m	2,28	m	2,28	6	2,281	20	2,3	1	2,29	m
2,20	vvw	—		2,20	vvw	2,18	2	—		—		—	
—		—		—		—		—		2,13	4	—	
2,09	?	—		2,09	?	2,09	1	—		—		—	
2,00	s	1,985	s	1,98	msb	1,98	10	1,993	55	1,99	1	1,99	ms
1,965	m	1,95	m	1,95	m	1,95	6	1,949	25	—		1,96	m
—		—		—		—		—		1,60	1	—	
1,55	vw	—		—		—		—		1,56	1	—	
—		1,52	vw	1,53	mwb	1,54	6	1,533	3	1,53	1	1,52	wb
1,403	s	—		1,40	m	—		1,406	30	1,41	10	1,40	s
—		1,395	s	1,39	s	1,396	10	1,392	50	—		—	
1,149	w	—		—		1,14	3	—		—		—	
1,04	?	—		—		—		—		—		—	
1,00	vw	—		—		—		—		—		—	

raze X, difracţie de electroni, spectroscopie în infraroşu, măsurători termogravimetrice şi analiză termică diferenţială, arată că χ-alumina astfel obţinută, la 270°C, conţine o mare cantitate de apă (~ 25%), care se pierde progresiv pînă la 800°C. Această «apă» nu duce la modificări mari în imaginea de difracţie şi totodată nu modifică dimensiunile reţelei cristaline [29, 40].

Densitatea acestei alumine este de 3 $g \cdot cm^{-3}$.

Structura χ-aluminei nu este încă definită deoarece imaginea ei de difracţie de raze X conţine linii puţine şi difuze. După unii autori este probabil cubică, apropiată de a η-aluminei, dar nu este de tip spinel, cu parametrul de reţea $a = 7{,}94$ Å. După alţii [29] χ-alumina are structura hexagonală compactă cu $a = 5{,}57$ Å, $c = 8{,}64$ Å şi raportul $c/a = 1{,}551$.

Imaginea ei de difracţie este difuză şi cu puţine linii chiar cînd persistă la temperaturi mari [7]. Gradul de cristalizare al χ-aluminei este scăzut. Este uşor de deosebit prin linia slabă şi difuză situată la 2,13 Å [7, 11, 12, 16] şi prin lipsa liniei de la 2,8 Å [25]. În comparaţie cu η-alumina, are linii mai puţine şi mai difuze, fapt ce determină pe unii autori [25] s-o considere ca un stadiu intermediar între faza amorfă puternic dispersă şi η-Al_2O_3.

Prin rehidratare se obţine [12]:

$$\chi \nearrow \xrightarrow{< 140°C} By$$
$$\chi \searrow \xrightarrow{> 140°C} Bo \text{ bine cristalizat}$$

În tabela 7 sînt trecute datele de structură ale χ-aluminei obţinute prin difracţie de raze X, de diferiţii cercetători.

$\varkappa$-Alumina se obţine prin deshidratarea lentă a hidrargilitului de granulaţie mică (< 1 μ) în aer, la presiunea atmosferică, în jurul a 850—1 000°C [23, 40]. Are densitatea cuprinsă între 3,1 şi 3,3 $g \cdot cm^{-3}$.

Se presupune că are structură ortorombică cu $a = 8{,}49$ Å şi $c = 13{,}39$ Å.

Brindley şi Choe [29], la calcinarea hidrargilitului microcristalin în aer peste 850°C, obţin faza $\varkappa$ în amestec (probabil cu ν şi ξ') şi constată că componenta principală a acestei alumine are o celulă hexagonală mare cu $a = 16{,}7$ Å.

Datorită deshidratării duale a hidrargilitului, $\varkappa$-Al_2O_3 poate conţine urme de δ- sau θ-Al_2O_3. Brown şi colaboratorii [11], la analiza mai multor probe de $\varkappa$-alumină, observă mici variaţii în intensitatea acelor linii ce se pot asocia fazelor δ sau θ. Nu există însă nici o îndoială în ceea ce priveşte existenţa acestei faze bine cristalizată, stadiul final al lanţului normal de deshidratare a hidrargilitului, înainte de formarea fazei α [7], [11, 15].

Este o alumină a cărei apă conţinută în sau pe ea nu influenţează dimensiunile reţelei cristaline [40].

Dă o imagine de difracţie de raze X cu linii înguste [7]. Pines şi colaboratorii [31] consideră linia situată la 2,12 Å caracteristică acestei faze. Iler arată că linia de la 2,79 Å este convenabilă pentru a determina prezenţa $\varkappa$-aluminei în amestec cu θ şi α iar în cazul în care este prezentă şi faza δ, linia de la 2,11—2,12 Å [37].

Kalinina [25] remarcă faptul că despicarea liniei (440) a spinelului într-un dublet denotă apariţia fazei $\varkappa$. De remarcat că despicarea acestei linii la $\varkappa$-Al_2O_3 este mai evidentă ca la γ-Al_2O_3 ($\Delta d_\gamma \simeq 0{,}012$ Å şi $\Delta d_\varkappa \simeq 0{,}04$ Å).

În tabela 8 sînt trecute datele de structură obţinute prin difracţie de raze X, pentru $\varkappa$-Al_2O_3.

δ-Alumina (tabela 9). Cercetătorii care consideră această fază ca fiind pură, o obţin prin deshidratarea în continuare a γ-aluminei sau din boehmit bine cristalizat, deshidratat sub vapori de apă la o atmosferă şi aproximativ 950°C [40]. Dacă γ-Al_2O_3 nu este bine cristalizată, nici δ-Al_2O_3 obţinută din ea nu este bine cristalizată [35].

Densitatea δ-aluminei este de 3,2 $g \cdot cm^{-3}$ [7].

Diagrama de difracţie atribuită δ-Al_2O_3 prezintă o uşoară lărgire a liniilor, însă mult mai mică în comparaţie cu liniile fazelor de temperatură joasă. Unii autori atribuie δ-aluminei o structură ortorombică cu $a = 4{,}25$ Å, $b = 12{,}75$ Å şi $c = 10{,}25$ Å. Alţii [28, 35] consideră că liniile din imaginea de difracţie care sînt suficient de intense, cu excepţia unora slabe, pot fi atribuite indicilor spinelici.

Brown şi colaboratorii [11] pun la îndoială existenţa fazei δ ca fază pură, arătînd că nu există deosebiri esenţiale între imaginea de difracţie a fazelor η, γ şi θ în amestec şi faza δ. Kalinina [25], comparînd fazele citate, constată că

Tabela 7

$\varkappa-Al_2O_3$

Stumpf şi colab. [7]			Thibon şi colab. [9]		Brown şi colab. [11]		Prettre şi colab. [13]		Ginsberg şi colab. [21]		Tertian şi Papée [23] (500°C)		Brindley şi Choe [29]			Torkar şi colab. [36]	
d(Å)	Irel	hkl	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å) Irel observat		d(Å) hkl Hex calculat	d(Å)	Irel
4,8	vw	111	4,78	w	—		4,8	w	—		—		4,80	4	4,822 100	4,8	1
—			4,57	w	4,5	wb	—		—		—		—		—	—	
—			—		—		—		—		2,848	8	2,88	8	2,880 003	—	
—			2,78	m	—		—		—		—		—		2,785 110	—	
2,4	mw	311	2,37	ms	—		2,39	ms	2,4	4	2,404	15	2,41	15	2,411 200	2,4	5
2,29	vw	222	2,27	vvw	—		2,27	m	2,27	2	—		—		—	2,29	1
2,13	w	331	2,13	m	2,13	mwb	2,11	m	2,11	3	2,126	15	2,12	15	2,106 202	2,13	2
2,00	vw	400	1,99	w	—		—		1,98	2	—		1,96	10	1,971 104	2,00	1
—			—		—		1,95	ms	—		1,91	5	—		—	—	
—			1,855	vw	1,87	vvw	—		—		—		—		—	—	
—			—		1,71	vvw	—		—		—		—		—	—	
1,54	vvw	333	1,535	vvw	—		1,535	vw	1,53	1	—		—		—	1,54	1
1,40	ms	440	1,39	s	1,40	sb	1,39	s	1,39	10	1,394	35	1,395	30	1,393 220	1,40	10

Tabela 8

$\varkappa - Al_2O_3$

Stumpf şi colab. [7]		Thibon şi colab. [9]		Brown şi colab. [11]		Day şi Hill [12]		Prettre şi colab. [13]		Ginsberg şi colab. [21]		Tertian şi Papée [23] (1 000°C)		Iler [37]	
d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel
6,2	w	—		6,00	w	6,11	3	—		6,25	3	6,15	5	6,1	30
—		—		—		5,42	1	—		—		—		—	
—		—		5,02	vvw	—		—		—		—		—	
—		—		—		—		4,8	w	—		—		—	
4,52	vw	4,52	vw	4,45	w	4,47	4	—		4,46	2	4,50	5	4,45	19
4,2	vvw	—		4,15	vw	4,19	1	—		—		—		—	
—		—		3,80	vvw	—		—		—		—		—	
—		—		3,33	vvw	—		—		—		—		—	
—		—		—		3,17	1	—		—		3,16	5	—	
3,06	mw	3,02	mw	3,06	m	3,04	6	—		3,08	4	3,06	12	3,04	51
2,81	m	2,79	m	2,81	ms	2,79	7	—		2,77	6	2,813	20	2,80	100
2,72	vw	2,717	vw	2,73	vw	2,73	6	—		—		—		—	
—		2,60	vw	—		—		—		—		—		—	
2,59	ms	2,563	ms	2,57	s	2,57	9	—		2,55	8	2,585	40	2,575	80
2,43	w	2,445	w	2,43	m	2,42	6	—		—		—		2,42	16
—		2,404	w	—		—		2,39	ms	2,39	3	2,404	25	—	
2,34	mw	2,31	w	2,33	m	2,31	6	—		2,31	4	2,321	15	2,31	11
—		2,273	w	2,26	vvw	2,26	2	2,27	m	—		—		2,23	
2,18	vvw	—		2,18	vvw	2,16	1	—		—		—		2,16	15
—		2,144	w	—		—		—		—		—		—	
2,125	ms	2,11	ms	2,12	s	2,12	8	2,11	m	2,11	8	2,127	30	2,11	58
2,07	w	2,055	w	2,06	mw	2,06	3	—		2,05	3	—		2,055	16
2,00	mw	1,99	m	1,99	m	2,00	5	—		1,99	4	—		—	
1,96	vw	1,94	w	1,95	w	1,94	2	1,95	ms	—		—		1,97	3
1,88	m	1,87	m	1,87	m	1,868	5	—		1,87	6	1,877	10	1,87	28
1,835	w	1,825	w	1,83	?	1,825	2	—		—		1,834	5	1,82	29
1,755	vw	1,751	w	1,75	w	1,747	2	—		—		1,753	5	—	
—		—		1,71	vw	1,70	1	—		—		—		—	
1,646	m	1,633	m	1,64	m	1,632	6	—		1,64	6	1,642	12	1,635	32
—		—		1,61	vvw	1,60	1	—		—		—		—	
—		—		—		1,574	1	—		—		—		—	
1,55	vvw	1,543	w	1,545	vvw	1,537	3	1,535	vw	—		—		—	
1,495	w	1,485	w	1,490	mw	1,483	3	—		1,49	3	—		1,49	6
1,46	w	1,45	w	1,45	mw	1,447	4	—		—		1,455	8	1,45	13
1,44	ms	1,435	ms	1,435	s	1,43	7	—		1,43	8	1,439	25	1,432	92
1,396	s	1,391	s	1,392	vs	1,40	1	1,39	s	1,39	10	1,395	45	1,39	14
—		—		—		1,386	10	—		—		—		1,37	6
1,345	w	—		—		—		—		—		—		—	
—		—		—		1,337	3	—		—		—		—	
1,314	w	—		—		—		—		—		—		—	
—		—		—		1,306	3	—		—		—		—	
—		—		—		1,284	1	—		—		—		—	
1,27	w	—		—		—		—		—		—		—	
—		—		—		1,262	3	—		—		—		—	
1,25	vvw	—		—		—		—		—		—		—	
—		—		—		1,241	1	—		—		—		—	
1,225	vvw	—		—		—		—		—		—		—	
—		—		—		1,217	2	—		—		—		—	

Tabela 9

$\delta - Al_2O_3$

Stumpf şi colab. [7]		Thibon şi colab. [9]		Brown şi colab. [11]		Day şi Hill [12]			Ginsberg şi colab. [21]		Tertian şi Papée [23] (950°C)		Rooksby [22]	
d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	hkl	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel
—		—		—		—			—		—		7,97	8
—		—		—		—			—		—		6,58	10
5,76	?	—		—		—			—		—		—	
5,26	?	—		—		—			5,29	3	—		—	
5,05	w	—		—		—			—		5,04	5	5,07	20
—		4,93	w	5,00	mw	—			—		—		—	
4,58	w	4,45	w	4,5	wb	4,49	3	111	4,55	6	4,57	3	—	
4,10	vw	4,01	vw	4,05	vw	—			—		4,04	3	4,05	20
3,55	?	—		3,54	w	—			3,51	2	—		3,56	7
—		—		—		—			—		—		3,40	10
—		—		3,32	vvw	—			—		—		3,28	15
—		—		—		—			—		—		3,21	10
3,05	?	—		—		—			—		—		3,03	10
2,89	mw	2,83	vw	2,86	mw	2,85	3		2,84	8	2,875	10	—	
2,75	ms	—		—		—			—		—		2,783	30
—		2,71	m	2,73	ms	2,72	5		2,73	8	2,739	30	2,737	30
2,60	w	2,59	m	2,59	mw	2,61	1		—		2,600	20	2,593	70
—		—		—		—			2,57	3	—		—	
2,45	m	2,45	m	2,44	ms	2,43	7	311	2,42	8	2,468	40	2,457	70
2,30	mw	—		—		—			2,30	6	2,315	15	2,311	40
—		2,28	m	2,28	ms	2,275	6	222	—		2,281	15	2,277	30
—		—		—		—			2,25	6	—		—	
—		—		2,19	vvw	—			—		—		—	
2,175	?	2,16	vvw	—		—			—		2,166	8	2,156	25
—		2,08	vvw	—		—			—		—		—	
2,005	ms	1,985	s	1,99	s	1,985	8	400	2,01	8	1,993	50	1,989	70
1,96	w	1,943	m	1,94	m	1,946	5	004	—		1,957	25	1,950	65
1,92	vw	—		—		—			1,91	4	1,914	8	—	
1,86	?	—		—		—			—		—		—	
1,81	vw	1,793	vw	1,80	w	1,79	1	240	1,80	3	1,807	3	1,793	7
—		—		—		—			—		—		1,701	4
1,625	?	—		—		—			—		—		1,616	10
—		1,601	vw	1,61	vw	—			—		1,607	3	1,602	15
1,55	mw	1,537	w	1,54	mw	—			1,54	6	1,544	5	1,543	10
—		—		—		1,521	3	333	—		—		—	
1,515	w	—		1,51	mw	—			—		1,513	10	—	
—		1,506	w	—		—			—		—		1,507	20
1,498	vw	—		—		—			1,49	4	—		—	
1,46	w	—		—		—			1,45	4	1,456	5	1,462	8
1,41	m	1,405	mw	—		—			—		1,408	40	1,407	60
1,40	s	1,399	s	1,40	m	1,398	3	440	1,40	6	—		—	
—		—		1,39	s	1,388	10	404	1,39	10	1,395	60	1,392	100
1,295	vw	—		—		—			1,29	3	—		—	
1,27	vvw	—		—		—			—		—		—	

Tabela 10

$\theta-Al_2O_3$

Stumpf şi colab. [7]		Thibon şi colab. [9]		Brown şi colab. [11]		Day şi Hill [12]		Tertian şi Papée [23] (950°C)		Pleasova şi Kefeli [41] (950°C)	
d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel
—		—		5,4	w	5,44	2	5,47	5	—	
5,25	w	—		—		—		—		—	
4,55	m	4,51	m	4,51	mw	4,51	3	4,57	15	4,56	w
3,56	vw	—		3,54	w	3,46	1	—		—	
—		—		3,32	vw	—		—		—	
—		—		3,04	vvw	—		—		—	
2,87	ms	2,85	s	2,86	s	2,83	7	2,866	55	2,84	m
2,74	ms	2,71	s	2,73	s	2,718	10	2,739	70	2,71	m
2,58	w	2,52	w	2,57	w	2,62	2	—		2,56	w
2,45	ms	2,43	s	2,44	s	2,436	9	2,468	70	2,45	m
2,32	m	2,305	m	2,32	ms	2,305	8	2,326	50	2,31	m
2,26	m	2,22	m	2,26	ms	2,250	7	2,264	35	2,25	w
2,17	?	—		2,17	?	—		—		—	
2,13	vvw	—		2,11	vvw	—		—		2,12	vw
2,03	ms	2,01	s	2,02	ms	2,016	8	2,030	50	2,02	s
—		—		1,99	vvw	—		—		—	
—		—		1,95	w	1,948	2	—		—	
1,92	mw	1,90	mw	1,91	mw	1,902	6	1,914	25	1,93	w
1,81	w	1,79	w	1,80	w	1,794	4	1,807	10	1,80	vw
1,745	vvw	—		1,74	vw	1,756	2	1,737	5	—	
—		—		1,71	?	1,728	3	—		1,72	vw
1,625	vw	—		1,62	w	1,614	1	—		1,64	m
—		—		1,57	vw	1,561	2	—		—	
1,55	m	1,535	m	1,54	m	1,536	5	1,544	20	1,55	w
—		—		1,51	vw	1,509	1	—		—	
1,495	mw	1,48	m	1,49	mw	1,482	4	1,488	15	1,48	w
1,461	mw	1,45	w	1,45	m	1,450	5	1,455	20	1,45	m
—		—		—		—		—		1,44	vw
1,435	vvw	—		1,43	vw	1,425	2	1,431	5	—	
1,41	m	1,40	w	1,40	m	1,399	5	1,408	25	—	
1,395	s	1,39	s	1,39	s	1,382	10	1,392	65	—	
1,345	vvw	—		—		—		—		—	
1,293	w	—		—		1,293	1	—		—	
—		—		—		1,279	2	—		—	
1,265	vw	—		—		—		—		—	
—		—		—		1,254	2	—		—	
1,235	vw	—		—		1,234	1	—		—	
1,188	?	—		—		1,190	2	—		—	
1,161	vvw	—		—		—		—		—	
—		—		—		1,155	1	—		—	
1,113	vw	—		—		—		—		—	
—		—		—		1,107	1	—		—	
1,069	vvw	—		—		1,064	1	—		—	
1,041	vw	—		—		1,041	1	—		—	

Tabela 11

$\alpha-Al_2O_3$

Thibon şi colab. [9]		Day şi Hill [12]			Ginsberg şi colab. [21]		Tertian şi Papée [23] (1100°C)	
d(Å)	Irel	d(Å)	Irel	hkl	d(Å)	Irel	d(Å)	Irel
3,48	ms	3,47	8	102	3,46	9	3,495	65
2,54	s	2,55	9	104	2,54	9	2,557	100
2,385	ms	2,371	8	110	2,37	7	2,386	40
—		2,14	1	006	—		—	
2,085	s	2,078	10	113	2,08	10	2,09	100
—		1,95	1	202	—		—	
1,72	ms	1,735	8	204	1,74	7	1,747	50
1,605	s	1,596	10	116	1,59	10	1,605	90
1,545	w	1,540	2	121	1,54	1	1,549	2
1,510	w	1,508	4	108	1,51	3	1,515	10
1,405	ms	1,400	7	214	1,40	6	1,408	35
1,37	ms	1,369	10	300	1,37	8	1,379	50
—		1,335	2	125	—		—	
—		1,273	3	208	—		—	
—		1,237	5	10(10)	—		—	
—		1,235	4	119	—		—	
—		1,186	4	220	—		—	
—		1,16	1	306	—		—	
—		1,144	3	223	—		—	
—		1,123	3	312	—		—	
—		1,096	4	20(10)	—		—	
—		1,08	1	00(10)	—		—	
—		1,075	4	314	—		—	
—		1,040	6	226	—		—	
—		1,014	3	402	—		—	
—		0,995	5	21(10)	—		—	

$\delta = \eta + \theta$ sau $\eta + \varkappa$. Pe imaginea de difracţie a η-aluminei se suprapun liniile cele mai intense ale θ, respectiv $\varkappa$-aluminei. În funcţie de modul de obţinere a fazei (variind viteza, temperatura, timpul de încălzire a probelor) se obţin diferite cantităţi pe η- şi θ, respectiv $\varkappa$-alumină în amestec.

După Iler [37], linia intensă de la 1,95 Å ar fi caracteristică acestei faze deoarece nu se regăseşte la θ şi $\varkappa$, majoritatea liniilor intense ale δ-aluminei fiind foarte apropiate de ale fazelor θ şi $\varkappa$, astfel încît distingerea lor este dificilă. Rooksby [22] arată că efectul de despicare a liniilor (400) şi (440) corespunzătoare spinelului este caracteristic fazei δ ca şi liniile clare situate la 5,07 şi 4,05 Å. Cu cît cristalizarea fazei δ avansează, cu atît aceste linii devin mai intense şi mai ascuţite. Pe de altă parte, cum despicarea liniei (400) este caracteristică fazei γ [12], [35], [28] şi a liniei (440) fazei $\varkappa$ [35], s-ar părea că alumina pe care Rooksby o consideră δ, în realitate să fie un amestec de γ cu $\varkappa$.

θ-Alumina (tabela 10) este termenul final în şirul aluminelor de tranziţie ce duce spre α-alumină. Se obţine prin deshidratarea bayeritului, boehmitului şi, în anumite condiţii, şi a hidrargilitului, între 900 şi 1 100°C.

Structura cristalină a θ-aluminei a fost identificată de Tertian [8]. Este o alumină cu celulă hexagonală avînd parametrii $a = 8{,}4$ Å şi $c = 13{,}65$ Å, $c/a = 1{,}625$. Conţine 18 molecule pe celula elementară. Ionii de oxigen formează o reţea cubică compactă, iar ionii de aluminiu ocupă 2/3 din golurile octaedrice.

Are densitatea măsurată de 3,65 $g \cdot cm^{-3}$, iar cea calculată, după modelul lui Tertian, de 3,66 $g \cdot cm^{-3}$.

Este una din fazele polimorfe ale aluminei a cărei existenţă şi individualitate nu este contestată de cercetători. Ca şi η-, $\varkappa$- şi χ-alumina, θ-alumina conţine apă în sau pe ea ce nu influenţează dimensiunile reţelei cristaline [40].

Imaginea ei de difracţie nu prezintă linii lărgite şi cu toate că este foarte asemănătoare cu a $\varkappa$-aluminei, aceste faze sînt distincte, fapt demonstrat de o serie de cercetători [7, 15, 37]. Liniile caracteristice ale θ-aluminei sînt cele situate la 5,46 şi 4,53 Å în domeniul unghiurilor mici [22], şi 2,72 Å care nu dispar niciodată din imaginea probei de boehmit tratată la temperaturi înalte.

α-Alumina (tabela 11) este o fază anhidră, cunoscută de mult şi se găseşte şi în natură (corindon). Se obţine prin calcinarea hidraţilor şi sărurilor de aluminiu la temperaturi de 1 000—1 300°C, fiind ultimul termen în şirul transformărilor termice ale aluminelor. În cazul tratamentelor termice în vid [42], α-alumina apare la temperaturi mai ridicate decît în cazul tratamentelor termice în aer.

Densitatea acestei alumine este cuprinsă între 3,95 şi 4,02 $g \cdot cm^{-3}$.

Cristalizează într-o celulă romboedrică (pseudohexagonală), aparţinînd grupei spaţiale D^6_{3d} cu $a = 5{,}12$ Å şi $\alpha = 55°17'$. Această structură constă în aranjamentul hexagonal compact al ionilor de oxigen, cationii metalici fiind distribuiţi în 2/3 din golurile octaedrice (ca în cazul θ-Al_2O_3). Datele de structură culese din literatura de specialitate şi redate în tabela 11 nu prezintă diferenţe marcante între rezultatele diferiţilor cercetători.

ρ-Alumina. La începutul procesului de calcinare a hidroxizilor de aluminiu (în special hidrargilit) se constată apariţia unei cantităţi de substanţă amorfă [7, 9, 23, 25, 47], [48]. Tertian şi Papée [23] o denumesc ρ-alumină şi arată că imaginea ei de difracţie constă dintr-o bandă situată la 1,408 Å.

Alte faze

λ-Alumina (tabela 12) se obţine prin calcinarea hidrargilitului în jurul a 700°C. Comparînd datele de difracţie de raze X şi spectroscopie în infraroşu ale acestei faze cu η- şi γ-alumina, Sato [38] constată că se aseamănă foarte mult între ele.

Singura linie a λ-aluminei ce nu se regăseşte la celelalte două este linia foarte slabă situată la 2,11 Å. Oare nu este de fapt χ-Al_2O_3, mai ales dacă se ţine seama şi de modul în care a fost obţinută ?

γ'-Alumina este obţinută de Verwey [3] la electroliza aluminiului, pe electrozi. Este o alumină cubică, cu parametrul de reţea $a = 3{,}95$ Å.

Tabela 12

λ—Al_2O_3	
Sato [38]	
d(Å)	Irel
2,79	wb
2,41	m
2,30	w
2,11	vw
1,99	m
1,53	vwb
1,40	s

β-Alumina şi *ζ-alumina* sînt impropriu numite astfel. Ele sînt soluţii solide ale aluminei cu o serie de oxizi ce intră într-o proporţie foarte mică. β-Alumina are formula $MeO \cdot 6Al_2O_3$ sau $MeO \cdot 11Al_2O_3$, unde *Me*O poate fi: Na_2O, K_2O, CaO, SiO, BaO. ζ-Alumina (tabela 13) care este încadrată în literatura de specialitate [11], [12] în clasa γ-aluminelor şi se obţine

Tabela 13

ζ—Al_2O_3	
Torkar şi colab. [36]	
d(Å)	Irel
7,62	100
4,81	10
4,37	20
3,80	90
2,54	90
2,24	60
2,06	80
1,70	10
1,61	10
1,48	40
1,45	40
1,38	10
1,23	10
1,16	5

prin răcirea topiturilor alumofosforice şi alumosilicice ce conţin litiu, este de fapt o soluţie solidă a aluminei cu oxidul de litiu care intră într-o proporţie foarte mică (0,35—0,40%) [2]. Acesta îi dă o stabilitate termică deosebită: structura se menţine pînă la 1 600°C după care trece în α-Al_2O_3.

Concluzii

Din analiza celor expuse se constată că:

Bayeritul şi diasporul au serii clare de deshidratare, fapt care permite precizarea şi cunoaşterea corectă a fazelor ce rezultă prin tratament termic. Un interes deosebit îl prezintă η-Al_2O_3 ce se obţine din bayerit, datorită utilizării ei în procesele catalitice.

Procesul de deshidratare a boehmitului prezintă unele complicaţii datorită prezenţei pseudoboehmitului. Din această cauză, fazele rezultate prin tratamentul termic al boehmitului sînt mai dificil de obţinut pure şi deci mai dificil de precizat din punct de vedere structural. În particular, deosebirea γ-Al_2O_3 într-un amestec cu η-Al_2O_3 este practic imposibilă.

Datorită dualităţii descompunerii termice a hidrargilitului, precum şi posibilităţii de rehidratare a fazelor de joasă temperatură (χ-Al_2O_3) este foarte dificil de precizat puritatea şi individualitatea produşilor obţinuţi prin deshidratare. De remarcat este faptul că aceştia sînt, cu o mare probabilitate, amestecuri cu faze definite în descompunerea celorlalţi hidraţi.

Din punctul de vedere al preparării, pseudoboehmitul se obţine cel mai uşor şi deseori apare alături de ceilalţi hidraţi. În amestec cu bayeritul, la deshidratare nu influenţează seria de descompunere termică a acestuia, seriile lor de deshidratare fiind similare; în schimb în amestec cu boehmitul bine cristalizat sau cu hidrargilitul, produsele sale de descompunere complică imaginile de difracţie respective.

Deci rezultă că natura hidroxidului (compoziţia lui chimică) are un rol important în ceea ce priveşte tipul aluminelor obţinute prin deshidratare. Dar tipul de alumine rezultat din descompunerea termică este influenţat şi de puritatea, granulaţia, starea de cristalizare, suprafaţa specifică a hidratului, precum şi de atmosfera în care are loc deshidratarea, elemente care trebuie definite riguros.

Existenţa impurităţilor sau introducerea voită a unor mici adaosuri înainte de începerea calcinării duce la unele modificări în caracterul aluminei obţinute, deseori formîndu-se soluţii solide, cum ar fi aşa-zisele alumine ζ şi β.

Se constată că dacă deshidratarea are loc în vapori de apă, aceştia duc la creşterea temperaturii de descompunere a fazelor hidratate, la scăderea temperaturii de descompunere a fazelor anhidre de temperatură joasă şi nu influenţează fazele anhidre de temperatură înaltă. Vaporii de apă favorizează şi grăbesc formarea fazelor cu grad de cristalizare ridicat.

Durata tratamentului termic nu influenţează tipul de descompunere termică, ci acţionează doar asupra cantităţii de substanţă amorfă ce ia naştere; la un tratament termic de scurtă durată cantitatea de substanţă amorfă este mai mare sau mai mică, iar în cazul unui tratament termic de lungă durată aceasta poate lipsi.

Temperaturile de transformare date de diferiţii cercetători nu trebuie considerate rigid pentru definirea domeniilor de existenţă a fazelor; ele reprezintă valori orientative, un mijloc de clasificare a aluminelor.

Deci apare necesitatea unei analize foarte atente a imaginilor de difracţie înainte de a putea afirma cu certitudine existenţa fazelor pure. Din acest punct de vedere este problematică puritatea fazelor obţinute de unii cercetători, cum ar fi fazele $\varkappa$ [7, 11], δ, χ [7, 9, 11, 13, 21, 36]. Aceasta se reflectă în marea varietate a datelor de structură furnizate de ei. În aceste cazuri se pune problema selecţionării din multitudinea imaginilor prezentate de diverşii autori (tabelele 7, 8, 9) a celor caracteristice fazelor pure.

Analizînd condiţiile şi seriile de transformare pentru aceste faze, rezultă cu precădere că în cazul fazei χ, imaginea de difracţie caracteristică este cea dată de Brindley şi Choe [29] şi Tertian şi Papée [23] şi pentru faza $\varkappa$, cea dată de Tertian şi Papée [23]. În ceea ce priveşte faza δ, afirmaţia [11, 25] că ar fi un amestec de faze se pare a fi întemeiată, corespunzînd realităţii. Imaginile de difracţie ale fazelor date de ceilalţi autori pot fi interpretate uşor în lumina amestecurilor fazelor pure χ şi $\varkappa$ definite mai sus cu fazele care le preced sau le urmează în seriile de deshidratare.

În contrast cu situaţia prezentată de fazele considerate în cazul fazelor η, γ, θ şi α, datele de structură ale diferiţilor autori concordă mult mai bine. Totuşi, şi în aceste cazuri există unele mici discrepanţe de la autor la autor ce pot fi puse pe seama impurificării fazei, datorită condiţiilor de preparare care, de cele mai multe ori, pe lîngă hidratul de bază, generează şi pseudoboehmitul. Aceasta se reflectă în mod negativ în special asupra γ-Al_2O_3. Se pot remarca unele trăsături caracteristice:

— Despicarea liniilor spinelice (400) şi (440) la γ-Al_2O_3 ($\Delta d_\gamma \simeq 0{,}012$ Å).

— Despicarea mult mai evidentă a liniei spinelice (440) la $\varkappa$-Al_2O_3 ($\Delta\, d_\varkappa \simeq 0{,}04$ Å).

Evoluţia transformărilor termice ale hidraţilor de aluminiu în alumină poate fi explicată în două moduri:

1. Formarea de faze polimorfe Al_2O_3 stabile şi reproductibile în anumite intervale de temperatură, evoluţia termică realizîndu-se prin înlocuirea unui tip de reţea cristalină cu un altul, stabil la o temperatură mai ridicată. Acesta este punctul de vedere al transformărilor discontinue în procesul de deshidratare.

2. În opoziţie cu prima, se găseşte concepţia evolutivă în transformarea termică ce are la bază observaţia că în majori-

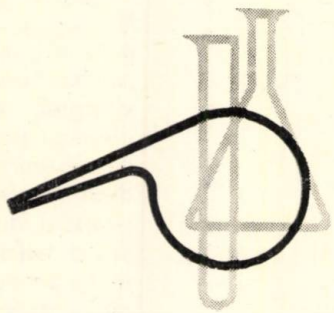
tatea cazurilor, urmărind seriile de deshidratare, reţeaua ionilor de oxigen se modifică puţin în comparaţie cu distribuţia cationilor în coordinaţiile tetraedrice şi octaedrice realizate de primii. Cu creşterea temperaturii se constată migrarea cationilor din coordinaţia tetraedrică în cea octaedrică. Numai tranziţia $\theta - \alpha\text{-}Al_2O_3$ este însoţită şi de o modificare a reţelei oxigenilor de la cea cubică aproape compactă la cea hexagonală compactă.

Marea dezorganizare structurală în aluminele de tranziţie poate fi atribuită în cea mai mare parte dezorganizării în distribuţia cationilor de Al^{3+} de coordinaţie tetraedrică [50].

Deşi aluminele sînt considerate ca nişte substanţe anhidre, diferiţi autori, prin măsurători termogravimetrice, analiză termică diferenţială şi studii în infraroşu au scos în evidenţă faptul că ele conţin o cantitate remarcabilă de apă; natura legăturii apei pe suprafaţa aluminei sau în interiorul ei nu este încă lămurită. Se ştie numai că de la un tip de alumină la altul, natura legăturii variază; în particular la $\gamma\text{-}Al_2O_3$ această apă are influenţă chiar asupra structurii, conţinutul de apă ducînd la modificări structurale.

Bibliografie

1. Barlett, H. B. În: J. Amer. Ceram. Soc. **15**, 1932, p. 361.
2. Kordes, E. În: Z. Krist. **91**, 1935, p. 193.
3. Verwey, E. J. W. În: Z. Krist. **91**, 1935, p. 317.
4. Wertbrecht, G., Fricke, R., În: Z. Anorg. Chem. **253**, 1945, p. 9.
5. Beleţkii, D. S. În: Tr. Inst. Gheolog. Nauk, **106**, 1949, p. 1.
6. Fankuchen, I., Jellinek, M. H. În: Ind. Eng. Chem. **41**, 1949, p. 2 259.
7. Stumpf, H. C., Russell, A. S., Newsome, J. W., Tucker, C. M. În: Ind. Eng. Chem. **42**, 1950, p. 1 398.
8. Tertian, R. În: C. R. **230**, 1950, p. 1 677.
9. Thibon, H., Charrier, J., Tertian, R. În: Bull. Soc. Chim. Fr. **5–6**, 1951, p. 384.
10. Ervin, G. În: Acta Cryst. **5**, 1952, p. 103.
11. Brown, J. F., Clark, D., Elliott, W. W. În: J. Chem. Soc. **13**, 1953, p. 84.
12. Day, M. K., Hill, V. J. În: J. Phys. Chem. **57**, 1953, p. 946.
13. Prettre, M., Imelik, B., Blanchin, L., Petitjean, M. În: Angew. Chem. **65**, 1953, p. 549.
14. Cowley, J. M. În: Acta Cryst. **6**, 1953, p. 846.
15. Roy, R., Hill, V. G., Osborn, E. F. În: Ind. Eng. Chem. **45**, 1953, p. 819.
16. de Boer, J. H., Fortuin, J. M. H., Steggerda, J. J. În: Kon. Ned. Ak. Wet. 57 b, 1954, p. 170, 434.
17. Tertian, R., Papée, D., Charrier, J. În: C. R. **238**, 1954, p. 98.
18. Alexanian, Ch. În: C.R. **240**, 1955, p. 1 621.
19. Glemser, O., Rieck, R. În: Angew. Chem. **67**, 1955, p. 652.
20. Rooksby, H. P. X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, London, 1951, p. 244.
21. Ginsberg, H., Hüttig, W., Strunk-Lichtenberg, G. În: Z. Anorg. Allg. Chem. **293**, 1957, p., 33, 204.
22. Rooksby, H. P. În: J. Appl. Chem. **8**, 1958, p. 44.
23. Tertian, R., Papée, D. În: J. Chim. Phys. **55**, 1958, p. 341.
24. Sato, T. În: J. Appl. Chem. **9**, 1959, p. 331.
25. Kalinina, A. M. În: J. Neorg. Kim. **IV**, 1959, p. 1 260.
26. Sato, T. În: J. Appl. Chem. **10**, 1960, p. 414.
27. Sato, T. În: J. Appl. Chem. **11**, 1961, p. 207.
28. Lippens, B. C. Structure and Texture of Aluminas, Teză, Delft 1961.
29. Brindley, G. W., Choe, J. O. În: Amer. Mineralog. **46**, 1961, p. 771.
30. Iler, R. K. În: J. Amer. Ceram. Soc. **44**, 1961, p. 618.
31. Pines, H., Haag, W. O. În: J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1962, 2 471.
32. Torkar, K., Krischner, H. În: Ber. Deutsch. Keram. Ges. **39**, 1962, p. 131.
33. Sato, T. În: J. Appl. Chem. **12**, 1962, p. 9.
34. Sato, T. În: J. Appl. Chem. **12**, 1962, p. 553.
35. Yamaguchi, G., Yanaghida, H. În: Bull. Chem. Soc. Japan **35**, 1962, p. 1 896.
36. Torkar, K. şi colab. În: Monatsh. Chem. **94**, 1963, p. 110.
37. Iler, K. În: J. Amer. Ceram. Soc. **47**, 1964, p. 339.
38. Sato, T. În: J. Appl. Chem. **14**, 1964, p. 303.
39. Yanaghida, H., Yamaguchi, G. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1964, p. 1 229.
40. Yanaghida, H. Yamaguchi, G., Kubota, J. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1965, p. 2 194.
41. Pleasova, L. M., Kefeli, L. M. În: Kin. i Kataliz **6**, 1965, p. 1 984.
42. Beghi, G., Cazzaniga, E., Piatti, G. În: J. Nucl. Mater. **18**, 1966, p. 237.
43. de Boer, J. H., Nakahira, G. M. În: Z. Krist. **112**, 1959, p. 136.
44. van Nordstrand, R. A., Hettinger, W. P., Keith, C. D. În: Nature **177**, 1956, p. 713.
45. Glemser, O. În: Nature, **183**, 1959, p. 843.
46. Ginsberg, H., Hüttig, W., Stiehl, H. În: Z. Anorg. u. Allg. Chem. **318**, 1962, p. 238.
47. Hauschild, U. În: Z. Anorg. u. allg. Chem., **324**, 1963, p. 15.
48. Beneş, L., Stoica, L., Nicolescu, A., Gruia, M., Dardan, M. Rev. Roum. Phys. **11**, 1966, p. 189.
49. Saalfeld, H., Mehrotra, B. B. În: Naturwissenschaften **53**, 1966, p. 128.
50. Léonard, A. J., van Cauwelaert, F., Fripiat, J. J. În: J. Phys. Chem. **71**, 1967, p. 695.



C. Dumitrescu și D. Ionescu

STRATUL STRĂPUNS, UN ASPECT AL FLUIDIZĂRII

Straturile fluidizate din materiale granulare se realizează, în general, în aparate cu pereți verticali și cu grătare, pentru obținerea unei distribuții uniforme a gazului pe secțiunea transversală. În unele situații, întîlnite în practica industrială, nu se pot utiliza grătarele de distribuție din cauza condițiilor grele de lucru, ca temperatură, coroziune etc. În aceste cazuri, pentru realizarea proceselor tehnologice în strat fluidizat cele mai favorabile sînt aparatele cu secțiune variabilă pe înălțime și în special cele conice, cu intrarea gazelor prin secțiunea mică a acestora. La o alegere judicioasă a mărimii diametrelor acestor secțiuni sau a unghiului conului, aceste difuzoare pot asigura o fluidizare acceptabilă a stratului granular. Difuzoarele pot fi utilizate independent sau în asociere cu un cilindru, obținîndu-se astfel aparatele cilindro-conice, care permit realizarea diverselor procese tehnologice în condițiile unor straturi mai înalte de material.

Procesul de fluidizare în aparatele conice și cilindro-conice se deosebește, după cum este de așteptat, de cel realizat în aparate cilindrice cu grătar, printr-o serie de particularități hidrodinamice, cauzate de variația vitezei curentului de gaz de-a lungul înălțimii stratului fluidizat.

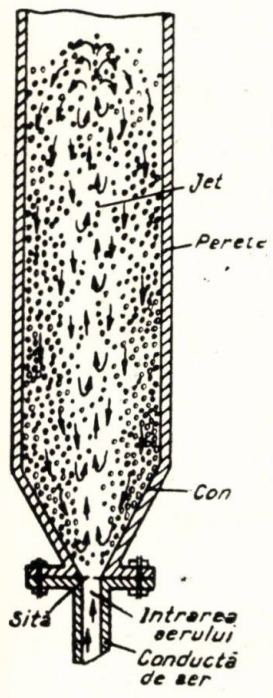


Fig. 1. Diagrama schematică a stratului străpuns.

Datele din literatura de specialitate [7—11] arată că stratul fluidizat obținut în aparatele conice se caracterizează prin existența în centrul aparatului a unui nucleu fluidizat bine pronunțat. Între acest nucleu fluidizat și pereții aparatului se găsește un strat cu secțiunea inelară, cu o mișcare descendentă. Mărimea nucleului fluidizat central variază în funcție de unghiul conului și de raportul dintre diametrele stratului D/d, respectiv de înălțimea acestuia. S-a arătat [7, 8, 9] că pe măsura micșorării unghiului conului și a înălțimii stratului, secțiunea nucleului fluidizat central se apropie de secțiunea aparatului. Astfel, la unghiuri de 10° și rapoarte $D/d = 1{,}3-1{,}7$ se poate arăta că practic stratul este fluidizat pe întreaga secțiune a aparatului [8]. O dată cu creșterea unghiului conului și a înălțimii stratului, adică la unghiuri peste 20° și rapoarte $D/d = 2$, în strat, apare și se evidențiază treptat nucleul fluidizat central și zona periferică puțin mobilă cu secțiune inelară.

În cazul aparatelor cilindro-conice la care unghiul difuzorului este mai mare de circa 60° și la valori ale raportului $D/d = 4$, se poate obține starea de strat străpuns care se caracterizează prin distribuția foarte neuniformă a gazului pe secțiunea transversală a stratului, ceea ce duce la obținerea unei mișcări circulare regulate, formînd un canal central, bine pronunțat, prin care particulele sînt antrenate cu viteză mare în sus pentru ca, ajungînd la un oarecare nivel deasupra stratului, să se reverse într-o zonă inelară formată dintr-un strat ușor expandat cu o mișcare uniformă descendentă, mișcarea ascendentă a jetului central fiind contrabalansată de mișcarea descendentă a stratului înconjurător (fig. 1). Starea de strat străpuns apare astfel ca o combinație a unui transport pneumatic cu fază fluidizată, în contracurent cu un strat mobil ușor expandat [3—5].

Mișcarea particulelor solide în cazul stratului străpuns a fost studiată cu ajutorul unor aparate secționate longitudinal [2, 3, 14]. S-a observat că materialul solid nu intră în canalul central numai în secțiunea conică de la bază, de-a lungul întregii înălțimi a stratului existînd o considerabilă trecere a acestuia din stratul înconjurător în jetul central. Particulele care intră în jet la baza aparatului primesc un impuls brusc dat de curentul de gaz care intră

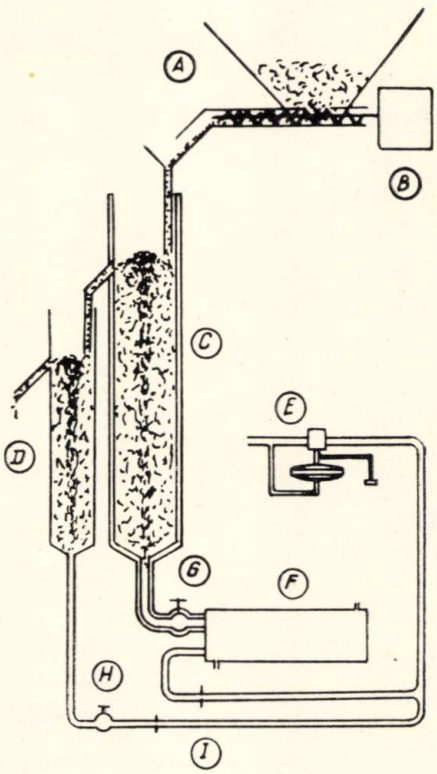


Fig. 2. Schema instalației de uscare a grîului în strat străpuns:
A — buncăr alimentator; *B* — transportor elicoidal; *C* — uscător; *D* — răcitor; *E* — reductor de presiune; *F* — schimbător de căldură.

cu viteză mare, ceea ce le accelerează rapid de la starea de repaus la viteza maximă. În timp ce urcă, acestea cedează o parte din energia cinetică particulelor ce vin din zona inelară, imprimîndu-le astfel viteza medie din jet la nivelul respectiv. Datorită acestui transfer constant de energie de-a lungul înălțimii stratului, viteza globală a particulelor din jetul central scade rapid, anulîndu-se la nivelul superior al stratului. La acest nivel particulele solide își schimbă direcția de mișcare, revărsîndu-se în stratul înconjurător. În stratul inelar particulele solide au o mișcare liniară ordonată în contracurent cu gazul, fără a-și schimba în general poziția relativă una față de alta.

Se poate observa că din punctul de vedere al mecanismului de bază al agitării, stratul străpuns se deosebește de starea de fluidizare obținută în aparate conice, unde secțiunea stratului inelar periferic este mult mai redusă, iar nucleul central reprezintă un strat fluidizat tipic, cu fază densă, unde particulele solide au o mișcare întîmplătoare.

Avînd în vedere faptul că starea de strat străpuns se poate obține relativ ușor prin unele modificări constructive ale aparatului cît și prin mărirea vitezei de intrare a gazului, stratul străpuns se poate considera ca o formă a fluidizării în aparate conice, respectiv un caz-limită (particular) al acesteia.

Din literatura de specialitate reiese că străpungerea este în primul rînd o tehnică pentru agitarea particulelor grosiere, prea mari pentru a fi fluidizate în bune condiții (+3 mm).

În ceea ce privește transferul de căldură și de masă, stratul străpuns are un coeficient de transfer mai mic decît straturile fluidizate, însă de același ordin de mărime, ceea ce rezultă din faptul că majoritatea fluidului trece preferențial prin canalul central, ocolind stratul [13].

O aplicație la scară industrială a tehnicii stratului străpuns (citată de literatură) se referă la uscarea grîului [1, 3], (fig. 2); alte lucrări s-au făcut privind uscarea rumegușului de lemn [6], a materialelor plastice și a cărbunilor [18].

Parametrii caracteristici ai stratului străpuns

Efectul produs de un curent variabil de gaz și fazele pe care le produce asupra unui strat de particule pe care le fluidizează este ilustrat de către pierderea de presiune produsă.

Deosebirile din punct de vedere hidrodinamic între procesele de fluidizare din aparatele cilindrice și cele conice se reflectă clar în forma diferită, a curbei, pierdere de presiune funcție de viteza gazului. Particularitățile distinctive ale acestor curbe în cazul aparatelor conice și cilindro-conice sînt vîrfurile de presiune mari în perioada de trecere a stratului de la starea fixă la starea fluidizată și scăderea rezistenței hidraulice a stratului fluidizat o dată cu creșterea vitezei gazului (fig. 3).

Aceste particularități specifice se amplifică o dată cu creșterea unghiului de deschidere a conului și a raportului D/d [7, 8].

Vîrfurile de presiune considerabil de mari își găsesc explicația în faptul că, în cazul aparatelor conice, stratul trece în stare fluidizată numai după ce gazul a atins viteza minimă de fluidizare în secțiunea superioară, în acest moment viteza gazului în secțiunile inferioare depășind mult viteza de fluidizare a particulelor respective, ceea ce face ca rezistența hidraulică a stratului să crească apreciabil.

În ceea ce privește cea de-a doua particularitate, scăderea pierderii de presiune prin stratul fluidizat o dată cu creșterea vitezei gazului, se explică prin două cauze [7, 9]. Pierderea de presiune printr-un strat fluidizat este dată de următoarea relație:

$$\Delta P_{fl} = \gamma_s (1 - \varepsilon) H$$

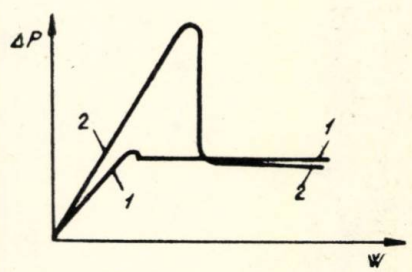


Fig. 3. Forme specifice ale curbelor pierdere de presiune-viteză:
1 — aparate cilindrice; *2* — aparate conice.

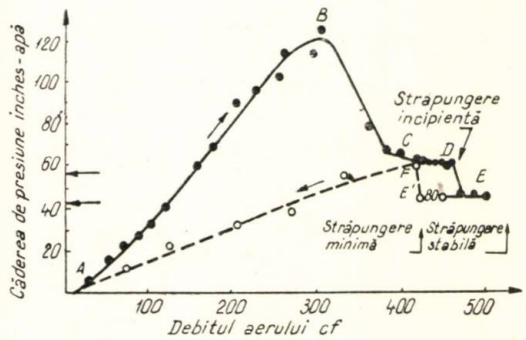


Fig. 4. Diagrama cădere de presiune-debit:
● — stratul original tasat; o — stratul netasat.

unde:

γ_s este greutatea specifică;
ε — fracţia de goluri;
H — înălţimea stratului.

În cazul aparatelor conice din cauza creşterii secţiunii stratului pe înălţime, o dată cu creşterea vitezei gazului mărimea H creşte mai încet decît ε şi deci valoarea $(1 - \varepsilon)\,H$ va scădea, ceea ce va avea drept consecinţă scăderea pierderii de presiune ΔP_{fl}.

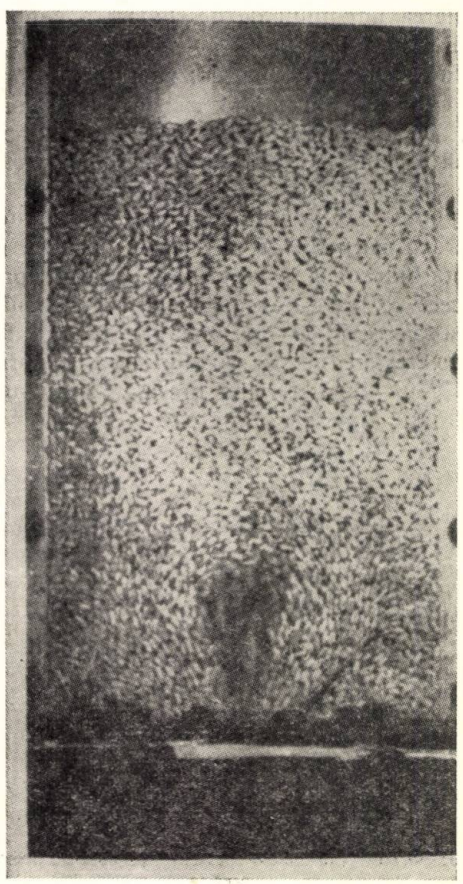


Fig. 5. Formarea străpungerii interne.

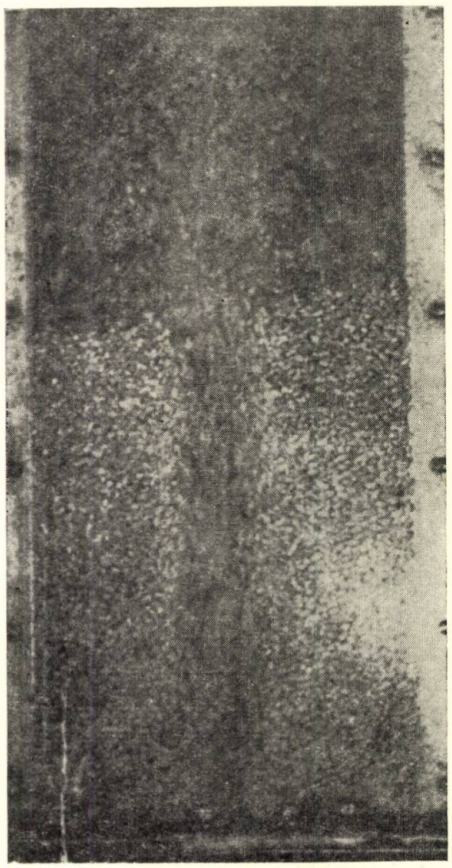


Fig. 6. Formarea străpungerii stabile.

Cauza a doua a fenomenului considerat rezidă în faptul că în aparatele conice stratul fluidizat se găseşte numai în nucleul central, care are o densitate ceva mai mică decît straturile fluidizate din aparate cilindrice la aceleaşi viteze medii ale gazului, iar o dată cu creşterea vitezei gazului, densitatea nucleului fluidizat central scade, ceea ce duce la scăderea pierderii de presiune prin strat.

În cazul straturilor străpunse, curba tipică a pierderii de presiune funcţie de viteză păstrează particularităţile specifice procesului de fluidizare în aparate conice. Literatura de specialitate [1, 5, 12] prezintă o descriere a unei asemenea curbe (fig. 4).

Pînă la punctul B pierderea de presiune creşte proporţional cu viteza gazului. Porţiunea AB a curbei corespunde pierderii de presiune printr-un strat fix plus presiunea adiţională, necesară formării unei mici străpungeri interne (fig. 5).

Crescînd în continuare debitul peste cel corespunzător punctului B, se observă o scădere a pierderii de presiune. Această porţiune a curbei corespunde situaţiei cînd străpungerea internă se măreşte, micşorîndu-se astfel distanţa pînă la nivelul superior al stratului. Pînă la viteza corespunzătoare punctului D nu se observă o variaţie pronunţată a pierderii de presiune, străpungerea fiind încă complet închisă în strat. La o creştere ulterioară a vitezei gazului pînă la un debit corespunzător punctului E, jetul străbate prin tot stratul, obţinîndu-se străpungerea stabilă (fig. 6).

Deoarece concentrația solidului în străpungere este scăzută, se observă la acest punct o scădere bruscă a pierderii de presiune. Punctul D se definește ca fiind străpungerea incipientă [1, 5].

În cazul unei descreșteri progresive a vitezei gazului se observă că stratul rămîne în condițiile străpungerii stabile pînă la punctul E' corespunzător unei viteze a gazului inferioară vitezei de străpungere incipientă. Acest fapt este posibil deoarece, străpungerea fiind stabilizată, nu mai este nevoie de cheltuirea unei energii suplimentare, necesară ruperii contactelor dintre particule. Punctul E' se definește ca fiind « străpungerea minimă» [1, 5]. O ușoară reducere a vitezei gazului în acest punct provoacă o creștere bruscă a pierderii de presiune, ceea ce corespunde intrării jetului în strat. Creșterea de presiune $E'F$ practic egalează scăderea de presiune DE.

Pierderea de presiune prin stratul străpuns se datorește în special densității amestecului gaz-solid din canalul central și este aproximativ egală cu 2/3 din valoarea pierderii de presiune a unui strat fluidizat de aceeași înălțime [5].

În cadrul încercărilor de corelare a pierderii de presiune în straturile străpunse [7, 12], s-a observat că pierderea de presiune nu este practic influențată de mărimea particulelor.

În general sînt greu de precizat parametrii cei mai favorabili pentru obținerea fluidizării unui sistem de particule solide. În ceea ce privește stratul străpuns datele din literatura de specialitate evidențiază caracterul critic pe care îl prezintă raportul D/d și unghiul conului, viteza gazului, înălțimea stratului, greutatea și densitatea materialului solid [1, 2, 3]. Astfel, pentru o anumită valoare a raportului D/d s-a observat existența unei valori maxime a înălțimii stratului pentru care se mai poate obține străpungerea, înălțimea maximă de străpungere.

S-a definit anterior punctul de străpungere minimă; viteza gazului pentru acest punct este influențată, în afară de caracteristicile materialului solid, de raportul D/d și de înălțimea stratului. Astfel, o dată cu scăderea valorii raportului D/d crește viteza minimă de străpungere pentru aceeași înălțime de strat. Acest fapt este de așteptat, deoarece o dată cu micșorarea valorii D/d se observă o îmbunătățire a distribuției gazului pe secțiunea transversală a stratului, apropiindu-se de cazul fluidizării în aparate conice. În acest caz viteza gazului în strat depășește viteza minimă de fluidizare a particulelor, înainte ca viteza în duza de intrare să depășească viteza de antrenare a acestora. Astfel, se dă ca valoare-limită inferioară a raportului D/d, pentru obținerea străpungerii stabile, valoarea de 2,88 [3]. La această valoare a raportului D/d nu se obține străpungere și se trece în domeniul fluidizării în aparate conice.

Pentru a ilustra cantitativ natura critică a acestor parametrii ai străpungerii, s-au construit așa-numitele diagrame de fază. Aceste diagrame înscriu pe abscisă viteza gazului, calculată pentru porțiunea cilindrică a aparatului liber de material, iar pe ordonată — înălțimea stratului [1, 5].

Experimental se determină înălțimea maximă de străpungere pentru acest caz (D/d, material, gaz), delimitîndu-se astfel regiunile, funcție de înălțimea inițială și de viteza gazului, pentru care se poate obține starea stabilă de strat străpuns. În figura 7 este dată pentru exemplificare o astfel de diagramă pentru particule de grîu în cazul unei valori $D/d = 16$ [1].

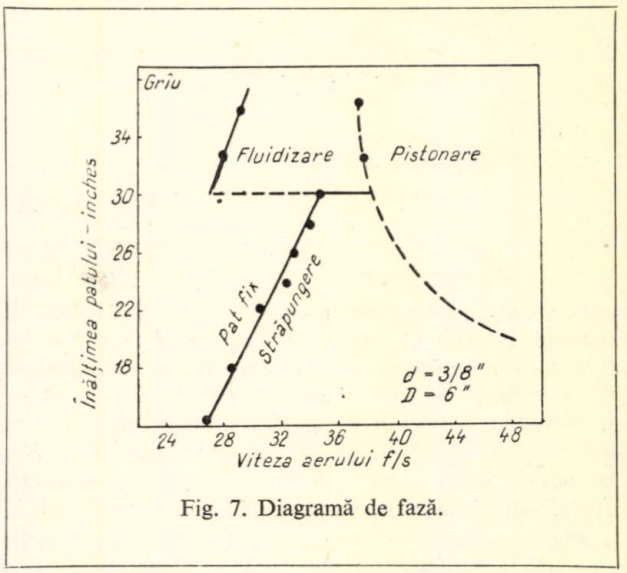


Fig. 7. Diagramă de fază.

Aceste diagrame au o aplicație practică prin faptul că, aplicînd principiul de similitudine al straturilor străpunse, rezultatele respective pot fi extrapolate.

Principiul de similitudine pentru straturile străpunse enunțat în literatura de specialitate [3] stabilește că straturile formate din anumite particule solide străpunse cu un anumit gaz în aparate de fluidizare similare geometric devin similare cînd valorile raportului H/H_m, dintre înălțimea stratului și înălțimea maximă de străpungere H_m, devin egale.

Înălțimea maximă de străpungere marchează un punct important de dependență între stabilitatea străpungerii și schimbările survenite în viteza gazului. Pentru straturi mai puțin înalte, creșterea vitezei gazului în domeniul vitezelor mai mari decît viteza minimă de străpungere are ca efect mărirea ritmului ciclurilor de rotație ale stratului și o expandare a jetului. În cazul straturilor a căror înălțime este apropiată de înălțimea maximă de străpungere, creșterea vitezei gazului provoacă destrămarea străpungerii și trecerea la forme mai dezorganizate, cum ar fi pistonările (în cazul particulelor grosiere) și fluidizarea agregativă (pentru particulele mărunte). Viteza gazului poate fi mărită aproape fără limită fără a produce o instabilitate a jetului în cazul straturilor puțin înalte. Pe măsură însă ce ne apropiem de înălțimea maximă de străpungere, această posibilitate se restrînge, diferența între punctele de instabilitate și cele de străpungere minimă scade pentru ca în final să se întîlnească. Se poate arăta că în acest punct stratul străpuns se găsește la o fază critică de tranziție, fapt bine ilustrat în diagramele de fază (fig. 7).

Se poate considera că un strat străpuns este aparent independent de înălțimea stratului, depinzînd numai de valoarea raportului H/H_m. La valori mici ale acestui raport stratul se găsește în stare compactă, gazul trecînd în marea majoritate prin străpungere, care în acest caz apare ca un jet de mare viteză cu o

Tabela 1

Analiza granulometrică					Analiza tehnică			γ vrac kg/m³	Unghi de taluz, grad
mm	−1	1−3	3−5	+5	W_i^l	A^{anh}	V^{anh}		
						%			
%	38,0	33,5	17,3	11,2	8,5	10,8	17,6	300	50

concentrație redusă de material solid. La valori de ordinul a 0,3—0,4 ale raportului H/H_m se observă o vizibilă expandare a stratului inelar, crescînd în același timp, și pierderea de presiune prin strat. Expandarea stratului ca și pierderea de presiune pe care o produce cresc la maximum pentru $H = H_m$, la acest punct porțiunile superioare ale stratului ating limita maximă a expandării în ceea ce privește o fază coerentă, iar pierderea de presiune practic egalează greutatea stratului. Este evident că în acest punct curentul de gaz este aproape uniform distribuit la partea superioară a stratului, și viteza gazului este practic identică cu viteza minimă de fluidizare.

Noțiunea de înălțime maximă de străpungere este caracterizată printr-o trecere maximă de gaz prin stratul inelar și printr-o concentrație de solid maximă în jet, ceea ce are drept consecință degenerarea formei de mișcare a stratului. La acest punct valorile fracțiilor de goluri din străpungere și stratul inelar se apropie foarte mult.

După cum s-a relatat, datele experimentale arată că viteza minimă de străpungere depinde de proprietățile gazului, particulelor, geometria aparatului de fluidizare și de înălțimea stratului de material. Pentru a se obține o relație privind valoarea vitezei minime de străpungere s-a definit noțiunea de maxim al vitezei minime de străpungere. După cum s-a menționat, viteza minimă de străpungere crește direct proporțional cu înălțimea stratului și devine maximă pentru înălțimea maximă de străpungere a stratului. Din considerentele de pînă acum ca și din observațiile experimentale reiese că această valoare este identică cu viteza minimă de fluidizare, parametru care depinde numai de proprietățile gazului și ale particulelor [3].

În funcție de aceste noțiuni, aplicarea principiului de similitudine în acest caz duce pentru anumite particule, anumit gaz și aparate similare geometrice la relația :

$$\frac{v_s}{v_m} = f\left(\frac{H}{H_m}\right)$$

unde :

v_s este viteza minimă de străpungere ;
v_m — maxim al vitezei minime de străpungere.

Din corelarea datelor experimentale [3] relația a fost explicitată astfel :

$$\frac{v}{v_m} = 1 + s \ln\left(\frac{H}{H_m}\right)$$

Relația nu este influențată de variația unghiului conului de la baza aparatului în intervalul 90—120°C. De asemenea ea a fost verificată de datele experimentale pentru cazul unor straturi de material mai înalte, și anume $H/D > 1$. De altfel straturile cu $H/D < 1$ nu prezintă interes practic, deoarece în aceste cazuri agitarea este prea redusă, iar cea mai mare parte din gaz circulă prin străpungere, ocolind stratul. Corelarea coeficientului numeric s s-a făcut pe baza datelor experimentale, obținîndu-se următoarea relație în funcție de raportul D/d, factorul de formă a particulelor f (⌀) și numărul Reynolds calculat pentru maximul vitezei minime de străpungere [3];

$$s = 0{,}0071 \left(\frac{D}{d}\right) [f(\varnothing)]^{2/3} Re_m^{0{,}295}$$

S-a arătat că această ecuație este valabilă în intervalul $Re_m > 100$, iar pentru intervalul $10 > Re_m > 100$ dacă $\frac{D}{d} > 10$ [3].

Din punctul de vedere al proprietăților materialului solid granulat, s-a observat că tendința spre străpungere crește o dată cu creșterea mărimii și a densității particulelor solide.

Nu se poate indica nici o valoare limitativă a acestor parametri, deoarece obținerea străpungerii se datorește în primul rînd caracteristicilor geometrice ale aparatului de fluidizare.

Experimentări

În vederea unei aplicări a tehnicii stratului străpuns, în cazul unor procese tehnologice care pretind un contact intim gaz-solid și o uniformitate înaintată a condițiilor de reacție, s-a studiat experimental, în laborator, comportarea a două materiale granulare supuse străpungerii. Aceste materiale au fost semicocs de fluidizare din fabricațiile curente, un material polidispers cu granulație 5 mm, (tabela 1) și granule de cărbune calcinate, de la fabricarea cărbunelui activ, material relativ monodispers format din granule de forme cilindrice cu ⌀ = 4 mm și l = 5 — 10 mm.

Determinările au fost efectuate într-o coloană de sticlă cu ⌀ = 235 mm și înălțimea de 2 000 mm. Aparatul are posibilitatea modificării unghiului secțiunii conice de la bază, precum și modificarea diametrului duzei de intrare a gazului, în vederea obținerii diferitelor valori pentru raportul D/d. Ca agent de fluidizare s-a folosit aerul. Aparatul de fluidizare a fost prevăzut pe toată înălțimea cu prize pentru măsurarea presiunilor statice și diferențiale.

Pe baza rezultatelor obținute din experimentările efectuate la diverse rapoarte D/d și înălțimi de strat H, s-au trasat diagramele de fază respectivă, delimitîndu-se astfel domeniile optime pentru obținerea unei străpungeri stabile în condițiile studiate.

Din diagramele pierdere de presiune-viteză rezultă că pentru înălțimi inițiale de strat, apropiate de înăl-

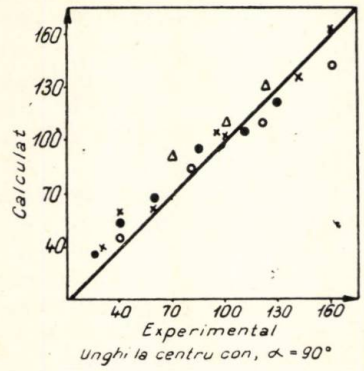


Fig. 8. Grafic de corelare pentru determinările cu granule:
x – $D/d = 7{,}71$; o – $D/d = 9{,}04$; • – $D/d = 6.8$; Δ – $D/d = 4{,}7$.

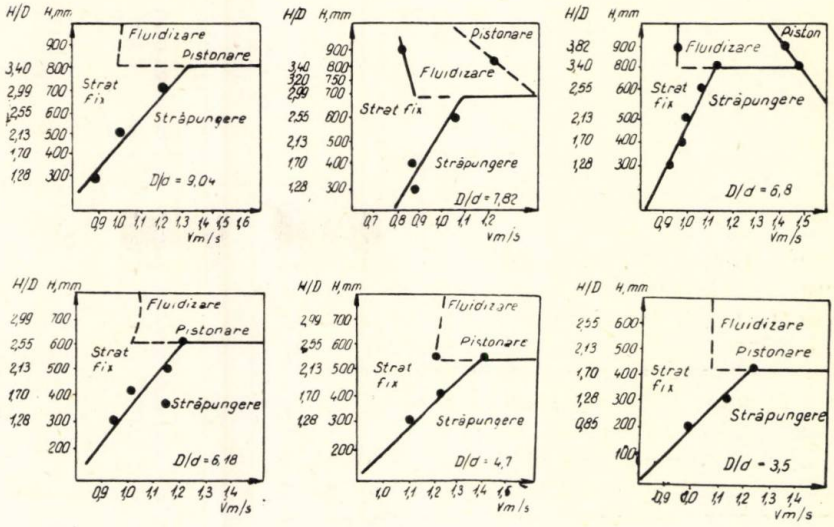


Fig. 9. Diagrame de fază, determinări cu granule.

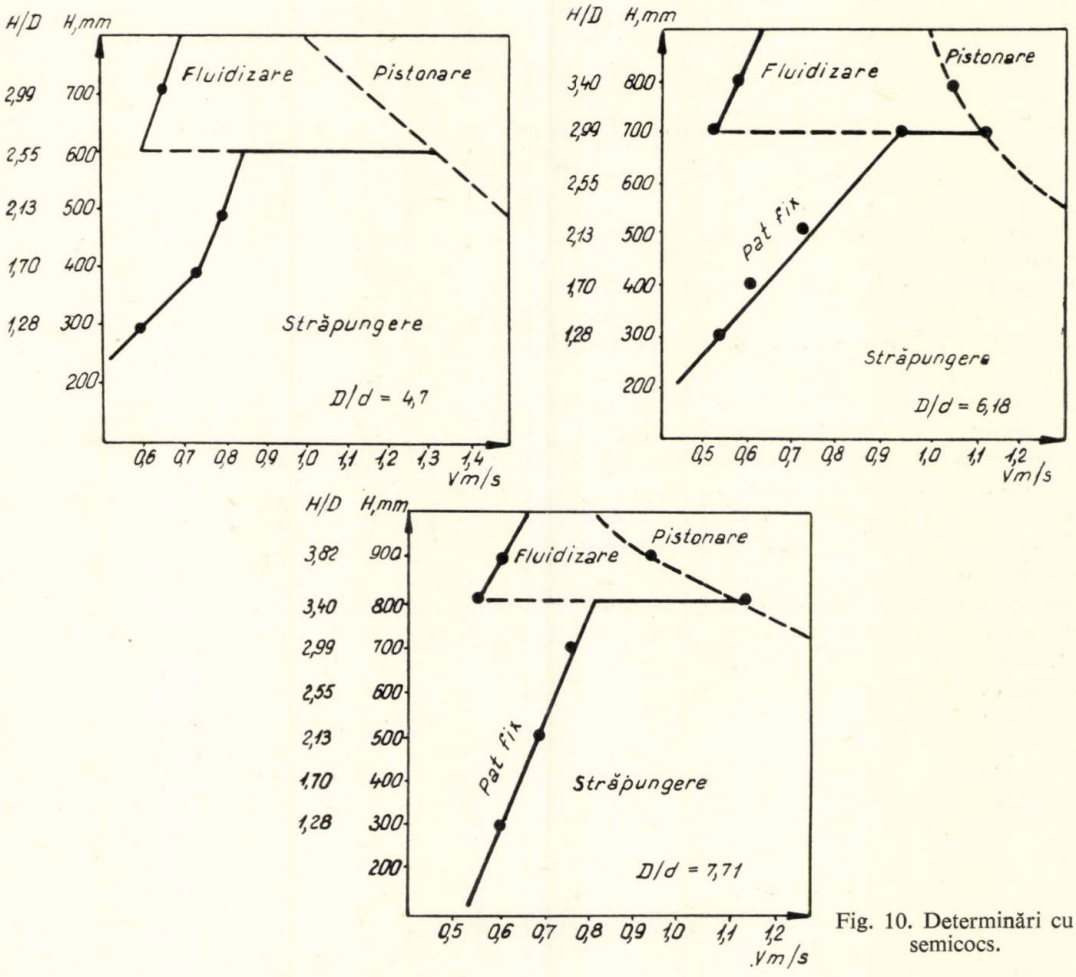


Fig. 10. Determinări cu semicocs.

ţimea maximă de străpungere, curbele îşi pierd forma caracteristică, prezentînd unele discontinuităţi proprii fazelor unde predomină forme mai dezorganizate. În cazul determinărilor cu semicocs curbele prezintă vîrfuri mai mari de presiune decît în cazul determinărilor cu granule de cărbune. Acest fapt se poate explica datorită fracţiilor de goluri mai mici în cazul straturilor fixe de semicocs, ca urmare a granulaţiei polidisperse a acestora.

Datele experimentale privind pierderea de presiune prin stratul străpuns au fost corelate cu rezultatele obţinute din calcul cu ajutorul for-

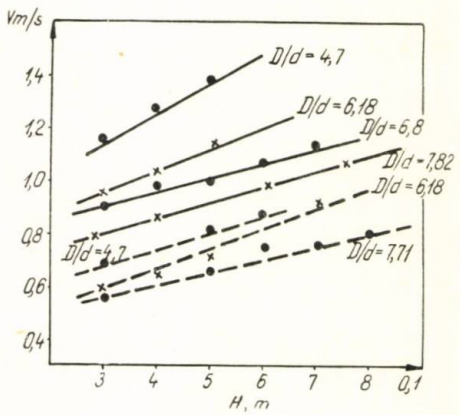


Fig. 11. Viteza minimă de străpungere în funcție de H și D/d:
— granule; - - - semicocs.

mulei adaptate pentru aparatul cilindro-conic, și anume [7]:

$$\Delta P_s = \xi \cdot \gamma_v \cdot H_s$$

unde:

$$\xi = 7{,}75\ (Re)^{-0{,}2}\ (D/d)^{-0{,}4}\ \text{tg}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^{-0{,}2}$$

În figura 8 este dat graficul de corelare pentru straturile formate din granule de cărbune. Relația nu se verifică în cazul straturilor din semicocs, în acest caz obținîndu-se prin calcul valori de circa 2 ori mai mari.

Din analiza diagramelor de fază obținute (fig. 9 și 10) se constată că se poate obține o străpungere stabilă într-un domeniu relativ larg de înălțimi de strat și viteze ale gazului. Cele mai favorabile situații apar a fi în cazul în care raportul D/d are valorile de 8 și 9, cazuri în care domeniile de străpungere stabile sînt maxime.

Avînd însă în vedere că materialele cu care s-a lucrat sînt friabile, aceste cazuri nu sînt favorabile unei aplicații practice, deoarece se constată o măcinare apreciabilă a materialului. Această măcinare are loc datorită vitezelor mari de intrare a gazului în aparat de ordinul a 80—100 m/s. Din acest considerent sînt mai favorabile unei aplicări practice situațiile întîlnite pentru valori mai mici ale raportului D/d, respectiv 5—7, cu toate că domeniul optim de lucru se restrînge. Aceasta a fost cauza pentru care nu s-a lucrat la valori ale raportului $D/d > 9$.

Determinarea vitezelor minime de străpungere arată o variație liniară a acestora în funcție de înălțimea inițială a stratului (fig. 11).

Din diagramă se observă, de asemenea, că în cazul aceleiași înălțimi de strat, deci pentru aceeași cantitate de material, viteza minimă de străpungere crește o dată cu scăderea valorii raportului D/d. Acest fapt prezintă o mare importanță în cazul proceselor care necesită un aport ridicat de căldură adus cu gazele de fluidizare. În aceste cazuri trebuie făcută o analiză a aplicării procedeului și din acest punct de vedere, pentru a nu se ajunge în situația cînd nu se va putea introduce în proces, cu gazele, tot necesarul de căldură. Mărirea excesivă a vitezei gazului, în vederea măririi aportului caloric, nu este în general favorabilă, deoarece, pe lîngă mărirea eroziunii materialului solid, duce și la accentuarea antrenărilor din strat. Din acest punct de vedere apare mai favorabilă folosirea unor aparate de fluidizare unde valoarea raportului D/d este mai mică, sau bineînțeles se pune problema introducerii cantității de căldură necesară, prin transfer indirect.

În urma analizării vizuale a aspectului străpungerii în cazul celor două materiale studiate s-a observat o diferențiere netă. Astfel, în cazul semicocsului, datorită polidispersiei acestuia, s-a obținut un jet central mult mai înalt, diferența între înălțimea jetului și cea a stratului inelar fiind mare, observîndu-se, de asemenea, antrenarea materialului. În cazul determinărilor cu granule de cărbune, străpungerea apare mult mai compactă, antrenările din strat fiind practic inexistente.

În ceea ce privește stabilitatea procesului, s-a observat că materialele cu care s-a lucrat se pretează aplicării procedeului stratului străpuns; în general s-au obținut faze stabile, într-un domeniu relativ larg de viteze și înălțimi de strat.

Determinările efectuate au arătat că este indicată folosirea tehnicii stratului străpuns la aceste materiale, bineînțeles urmînd ca în fiecare caz să se facă în prealabil o analiză în care să se ia în considerare, pe lîngă rezultatele exprimate în diagramele de fază din figurile 5 și 6, și aspectele în ceea ce privește erodarea materialului în strat, precum și, unde este cazul, problema introducerii necesarului de căldură cu ajutorul agentului de străpungere.

Bibliografie

1. Mathur, K. B. și Gishler, P. E. În: J.A.I.Ch.E. nr. 12, 1965, p. 157.
2. Thorley, B., Sadny, J. și Mathur, K. B. În: J. Canad. Chem. Eng. 37, nr. 5, 1959, p. 184.
3. Becker, H. A. În: Chem. Eng. Sci., XIII, nr. 4, 1961.
4. Becker, H. A. și Sallons, H. R. În: Chem. Eng. Sci., XIII, nr. 3, 1961, p. 97.
5. Leva, M. Fluidization, Mc Graw-Hill, New York, 1959, p. 169.
6. Cornan, G. B., Peterson, N. S. și Osberg, G. L. În: J. Eng., 41, nr. 5, 1958, p. 60.
7. Ghelperin, N. A. În: Him. i Tehnol. Topliv i Masel, nr. 8, 1960, p. 61.
8. Ghelperin, N. A. și Ainștain, I. În: Himiceskoe mașinostroenie, nr. 4, 1961, p. 12.
9. Muhlenov P. și Gorstein, P. În: J. Prikl. Him. nr. 3, 1964, p. 609.
10. Goltiker, A., Roșkovskaia, N. și Romankov, G. În: J. Prikl. Him., nr. 5, 1964, p. 1 030.
11. Kuțakova, V. și Romankov, G. În: J. Prikl. Him. nr. 10, 1964, p. 2 223.
12. Madona, L. În: Ind. Eng. Chem. nr. 2, 1960, p. 169.
13. Klassen, J., Gishler, P. E. În: J. Canad. Chem. Eng., 36, nr. 1, 1958, p. 12.
14. Malek, M. și Madona-Benjamin, L. I/EC. În: Process Design. Develop., 2, nr. 1, 1961, p. 30.
15. Kuțakova, V. În: J. Prikl. Him. nr. 9, 1964, p. 1 972.
16. Squires, M. În: Chem. Eng. Progr., 58, nr. 4, 1962, p. 66.
17. Malek-Benjamin, M. În: J. Canad. Chem. Eng., 42, nr. 1, 1964, p. 14.
18. Malek, M. A. și Walsh, J. H. The treatment of coal for Coking by the „Spouted — bed" process, Congresul Internațional, Charleroi, 1966. (Le Coke en Siderurgie) B 9.

P. Tomi, Elena Papa şi C. Manoliu

ANALIZA PRIN CROMATOGRAFIE DE GAZE A PRODUSELOR DE PIROLIZĂ A PROPANULUI

Problema valorificării izoprenului şi piperilenelor, compuşi care se găsesc în concentraţie mare în fracţiunea i* — 50°C a produsului de piroliză a propanului, a impus găsirea unei metode de analiză a acestei fracţiuni pe componenţi.

Această fracţiune conţine hidrocarburi saturate, olefinice, hidrocarburi ciclice saturate şi nesaturate cu punctele de fierbere în acest interval de temperatură, precum şi compuşi din seria C_6 cu puncte de fierbere mai ridicate, dar care la fracţionarea produsului brut formează amestecuri azeotrope cu componenţii mai uşor volatili. Hidrocarburile acetilenice din produsul brut se îndepărtează prin tratare cu soluţie de $AgNO_3$, deoarece nu este indicat ca acestea să existe în produsele care se valorifică.

Literatura de specialitate indică o serie de faze staţionare selective pentru separarea unui amestec de hidrocarburi din seria C_4—C_6, dar de obicei rezolvă numai hidrocarburile saturate sau, alteori, amestecuri sintetice de cîţiva indivizi din mai multe clase. Separarea completă a lor se face pe coloane capilare. Există metode standardizate [1, 4] care se preocupă de separarea parafinelor C_2—C_7 din alchilate prin cromatografie de repartiţie gaz — lichid, folosindu-se o coloană cromatografică care are ca fază staţionară tricrezilfosfatul (TCP) sau, pentru hidrocarburile $C_2 - C_5$, o coloană cu dibutilmaleat (DBM). R o g e r şi colaboratorii [2, 3] analizează, pe o coloană de alumină activă, hidrocarburi din seria $C_4 - C_6$ prezente în fumul de ţigară, identificîndu-le cu ajutorul cromatografiei preparative şi al spectrelor I.R. Se mai cunosc şi alte faze staţionare indicate pentru separarea hidrocarburilor uşoare, selective, faţă de olefine ca: dimetilformamida, dimetil-sulfolanul, dimetilsulfoxidul, oxidipropionitrilul, cianura de benzil şi altele. Au fost încercate unele dintre acestea, ajungîndu-se la concluzia că cianura de benzil dă rezultate mai bune în acest caz, atît în privinţa selectivităţii, cît şi a duratei analizei [7].

Întrucît separarea amestecului nu rezolvă problema, se impune identificarea unor componenţi

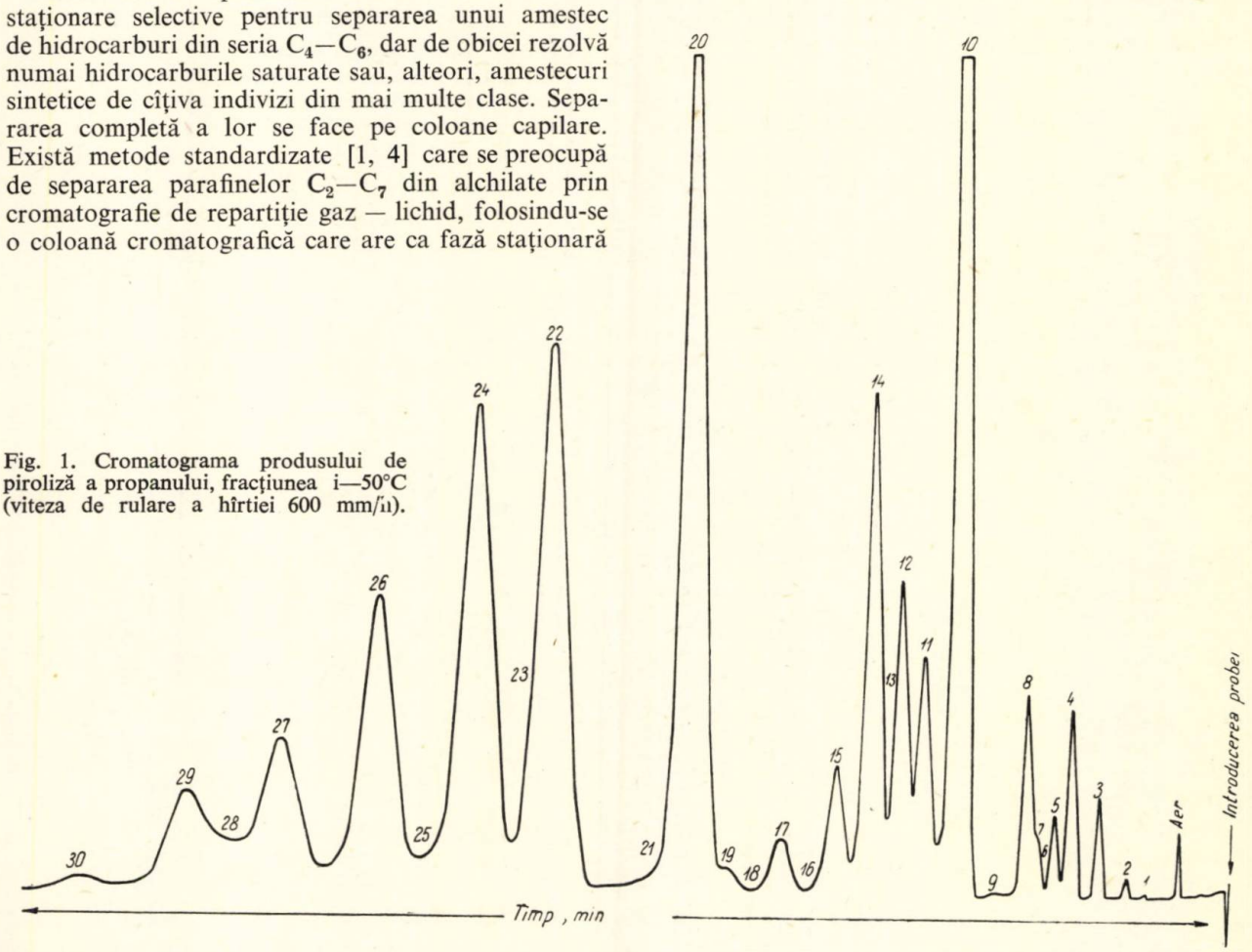


Fig. 1. Cromatograma produsului de piroliză a propanului, fracţiunea i—50°C (viteza de rulare a hîrtiei 600 mm/h).

* Iniţial pînă la 50°C

necunoscuți. În cele ce urmează se vor descrie modul de lucru și metodele de identificare a componenților.

Partea experimentală

Pentru separarea componenților din produsul de piroliză a propanului, fracțiunea i — 50°C, s-a folosit o coloană de cupru, spiralată, cu diametrul interior de 4 mm, lungă de 5 m, umplută cu celit 545 impregnat cu 20% cianură de benzil. S-a lucrat cu un cromatograf Willy Giede cu celulă de termoconductibilitate (cu filament), alimentată cu curent de 200 mA. Coloana și detectorul au fost menținute la temperatura camerei. Presiunea gazului purtător, hidrogenul, la intrarea în coloană a fost de 0,4 atm, corespunzînd unui debit de 50 cm^3/min. Viteza de rulare a hîrtiei a fost de 600 mm/h.

În condițiile prezentate s-a reușit o separare bună a componenților din amestec, ceea ce se poate observa din cromatograma prezentată în figura 1.

Ordinea de eluție a componenților și log. T_R (T_R = timp de reținere, min) se dau în tabela 1, unde sînt trecuți și componenții care nu apar pe cromatograma din figura 1, dar care eluează în această ordine în cazul prezenței lor în amestecul de analizat. Ordinea de eluție a componenților corespunde cu datele din literatură obținute pe alte coloane [5].

În figura 2 se reprezintă grafic punctele de fierbere a componenților (°C), în funcție de log. T_R, calculați din cromatogramă. Se observă că fiecare punct se înscrie bine pe dreapta care corespunde clasei de hidrocarburi a componentului respectiv.

Tabela 1

Ordine de eluție	Denumirea componentului	Punctul de fierbere, °C	Log T_R
1	*i*-butan	—11,7	0,954
2	*n*-butan	0,5	1,161
3	butenă-1 + *i*-butenă	—6,2; — 7,0	1,342
4	*t*-butenă-2 + *i*-pentan	0,8; 27,8	1,465
5	*cis*-butenă-2	+ 3,7	1,528
6	3-metilbutenă-1	20,0	1,540
7	butadienă-1,3	— 4,4	1,587
8	*n*-pentan	36,0	1,617
9	3,3-dimetilbutenă-1 + 2,2 — dimetilbutan	41,2; 49,7	1,686
10	pentenă-1	29,9	1,778
11	2-metilbutenă-1	31,6	1,845
12	*t*-pentenă-2	35,8	1,881
13	2-metilpentan	60,2	1,901
14	*cis*-pentenă-2	37,0	1,924
15	2-metilbutenă-2	38,5	1,969
16	3-metilpentan	63,2	2,010
17	3-metilpentenă-1 + 4-metil-pentenă-1	54,1; 53,9	2,033
18	*n*-hexan	68,7	2,071
19	ciclopentan	49,2	2,089
20	2-metilbutadienă-1,3 (izopren)	34,0	2,127
21	2-metilpentenă-1	60,7	2,161
22	ciclopentenă	44,2	2,235
23	hexenă-1	63,4	2,245
24	*t*-pentadienă-1,3	41,5	2,284
25	metilciclopentan + 2 etil-butenă-1	71,1; 64,7	2,311
26	*cis*-pentadienă-1,3	43,5	2,340
27	*t*-hexenă-2	67,8	2,389
28	*cis*-hexenă-2	68,8	2,412
29	ciclopentadienă	41,5	2,432
30	3-metilpentenă-2	70,47	2,477

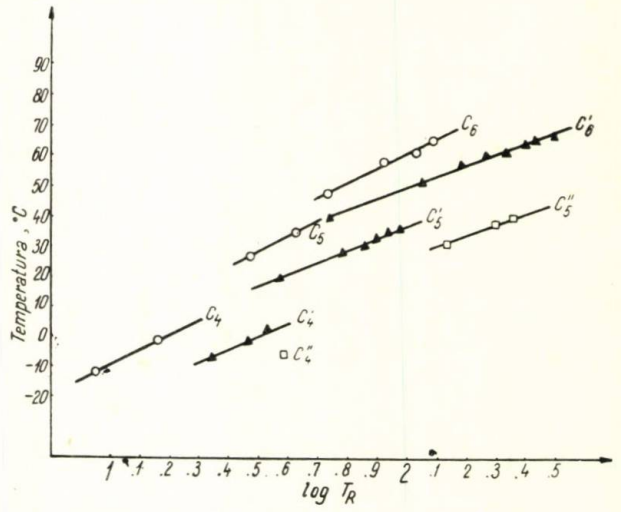


Fig. 2. Reprezentarea grafică a punctelor de fierbere ale componenților în funcție de log T_R:
o—parafine; ▲ — monoolefine; □ —diolefine.

Pentru identificarea componenților separați de această coloană s-au folosit mai multe metode:

1. Metoda hidrogenării probei gazoase în prezența unui catalizator, la temperatura camerei [6],

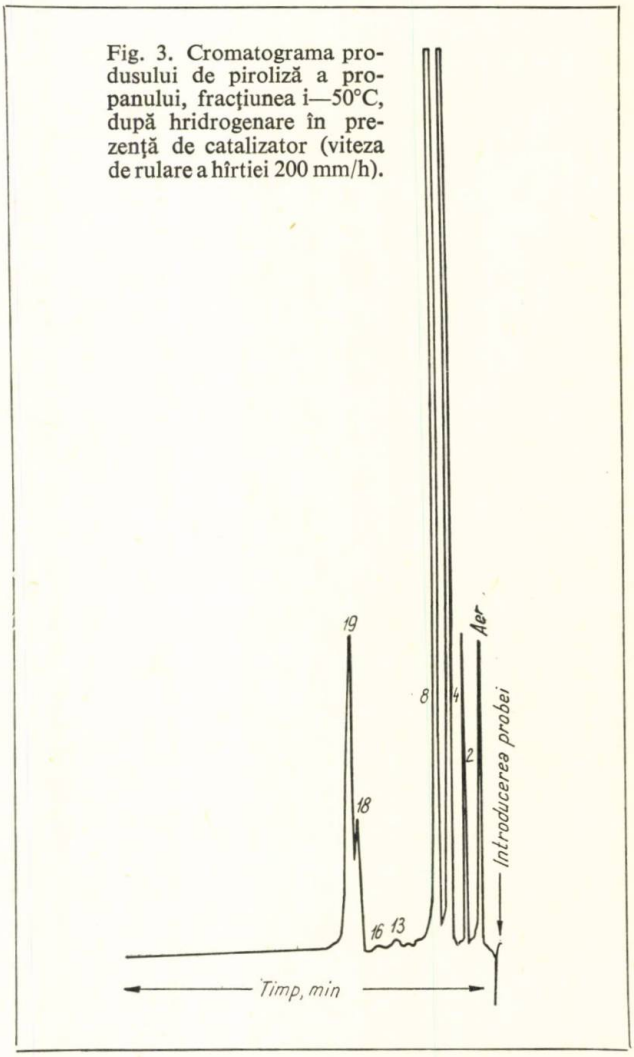


Fig. 3. Cromatograma produsului de piroliză a propanului, fracțiunea i—50°C, după hidrogenare în prezență de catalizator (viteza de rulare a hîrtiei 200 mm/h).

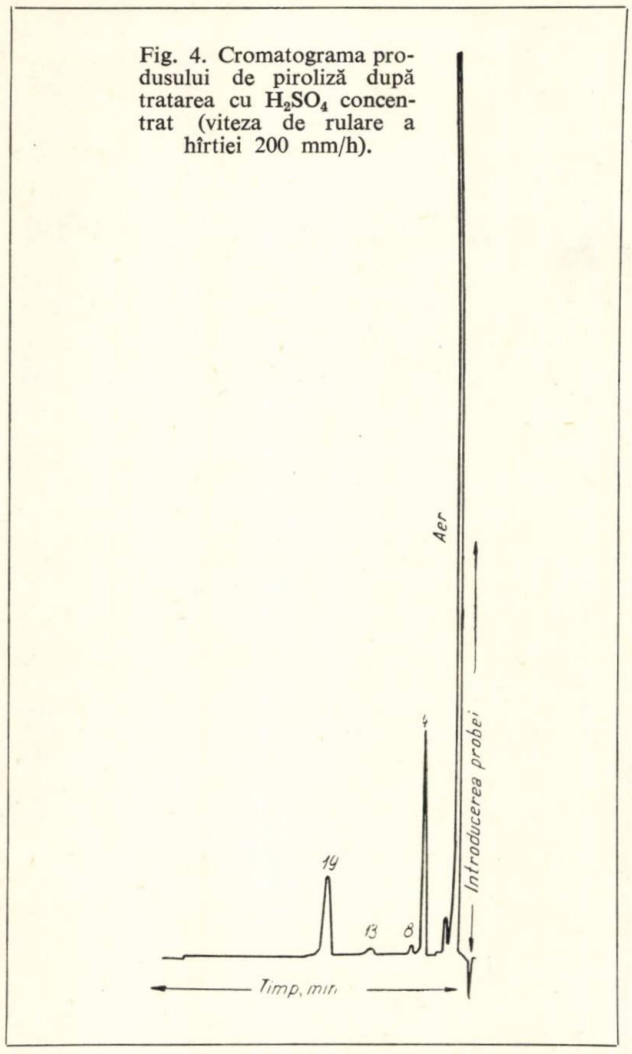


Fig. 4. Cromatograma produsului de piroliză după tratarea cu H_2SO_4 concentrat (viteza de rulare a hîrtiei 200 mm/h).

care a permis punerea în evidenţă a tuturor hidrocarburilor cu caracter nesaturat din amestec.

2. Reacţia cu H_2SO_4 concentrat a amestecului de vapori de la suprafaţa probei lichide, în interiorul unei siringi cu piston de sticlă, pentru îndepărtarea tuturor nesaturatelor.

3. Identificarea cu ajutorul unor componenţi puri sau concentrate de cîţiva componenţi cunoscuţi.

4. Spectrul în I.R. al unor fracţiuni înguste obţinute prin distilări fracţionate.

5. Identificarea unor componenţi din reprezentarea grafică a punctelor de fierbere în funcţie de log. T_R, după ce a fost precizată clasa din care fac parte, prin metodele amintite.

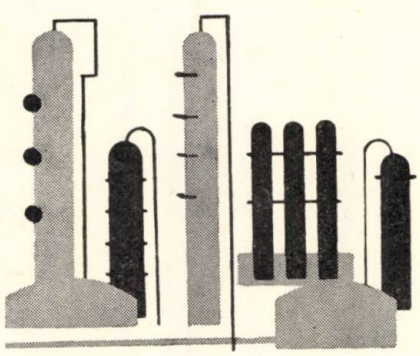
Cromatograma dată în figura 3 reprezintă amestecul a cărui cromatogramă este prezentată în figura 1, după ce a fost hidrogenat în prezenţa unui catalizator. Se observă dispariţia din cromatogramă a maximelor tuturor nesaturatelor şi apariţia unor maxime crescute ale hidrocarburilor saturate corespunzătoare lor. Figura 4 reprezintă cromatograma obţinută după tratarea amestecului cu H_2SO_4 concetrat. Se observă dispariţia din cromatogramă a tuturor hidrocarburilor nesaturate, rămînînd numai hidrocarburile saturate prezentate în amestec.

Cu ajutorul spectroscopiei în I.R. s-a constatat lipsa din amestec a hidrocarburilor acetilenice în concentraţii mai mari de aproximativ 100 p.p.m. (benzile 3 300 cm^{-1}, 2 190—2 260 cm^{-1}, 2 140 cm^{-1}), precum şi prezenţa unor legături duble conjugate şi cicluri nesaturate.

Calculul concentraţiei pentru fiecare component, în procente molare, s-a făcut prin metoda normării suprafeţelor [8].

Bibliografie

1. * * * UOP Laboratory Test Methods, Method 366-59.
2. Roger, J. Ph. şi Moore, H. În: Anal. Chem., 36, nr. 4, 1964, p. 859.
3. Roger, J. Ph. În: J. Cromat, 20, 1965, p. 250.
4. * * * UOP Laboratory Test Methods, Method 373-59.
5. Kaiser, P. Gas Chromatographie, Ed. 2, Leipzig 1962, p. 202.
6. Hoff, E. J. şi Feit, E. D. În: Anal. Chem., 36, nr. 6, 1964, p. 1 002.
7. Pop, A., Barbul, M., Popescu, R. şi Baciu, C. Lucrări prezentate la Sesiunea de comunicări tehnico-ştiinţifice, Ploieşti, 1961, p. 303.
8. Nogare, S. D. şi Juvet, R. S. jr. Gas-liquid chromatography, Interscience Publishers, ed. 1962, p. 257.



L. Pălălău și E. Mihăilescu

DETERMINAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A STIBIULUI ȘI A COMPUȘILOR LUI DIN ATMOSFERĂ

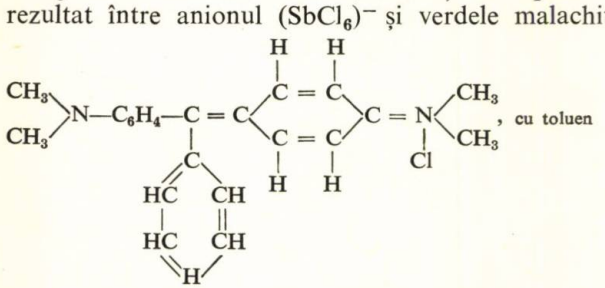
Atît stibiul cît și compușii săi se utilizează din ce în ce mai mult în diverse industrii, ca: industria metalurgică, a cauciucului, a coloranților, tipografică, în electronică, putînd provoca în cazul nerespectării riguroase a normelor de protecția muncii intoxicații acute și cronice.

În această lucrare se descrie o metodă rapidă, sensibilă și exactă pentru determinarea stibiului și a compușilor acestuia din atmosferă în prezența altor elemente care pot să-l însoțească, ca, de exemplu: Hg, As, Se, Te, Pb, Zn, Fe, Cr etc.

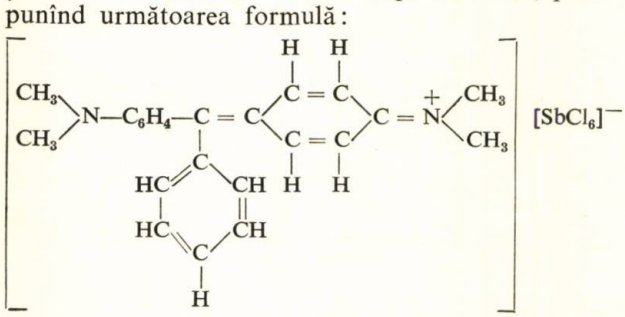
Pentru determinarea stibiului din atmosferă, în literatura de specialitate sînt indicate metodele cu rodamină B sau metilviolet [1], metode mai laborioase, întrucît cer separarea unora dintre elementele prezente alături de stibiu.

Principiul metodei

Metoda constă în absorbția stibiului și a compușilor acestuia într-o soluție oxidantă de $HgCl_2$ în HCl 6n, la un debit de aspirare de 300—500 cm^3/min, transformarea Sb V în soluția de HCl 6n cu ajutorul azotitului de sodiu în anionul $(SbCl_6)^-$, îndepărtarea excesului de azotit și a interferenței unor metale, cu ajutorul fosfatului disodic, extracția complexului rezultat între anionul $(SbCl_6)^-$ și verdele malachit:



și fotocolorimetrarea acestui complex colorat, presupunînd următoarea formulă:



Reactivii utilizați

1. Clorură mercurică 6% în HCl 6n.
2. Fosfat disodic 10% în soluție apoasă.
3. Azotit de sodiu 5% în soluție apoasă.
4. Verde malachit 0,05% (proaspăt preparat).
5. Toluen.
6. Standard de Sb, soluție stoc: 0,1 g Sb, dizolvat în 100 cm^3 H_2SO_4 concentrat și adus la balon de 1 000 cm^3 cu apă distilată. 1 cm^3 conține 100γ Sb.

Soluția de lucru: 10 cm^3 din soluția stoc se aduc la balon de 100 cm^3 cu HCl 6n; 1 cm^3 conține 10 γ Sb.

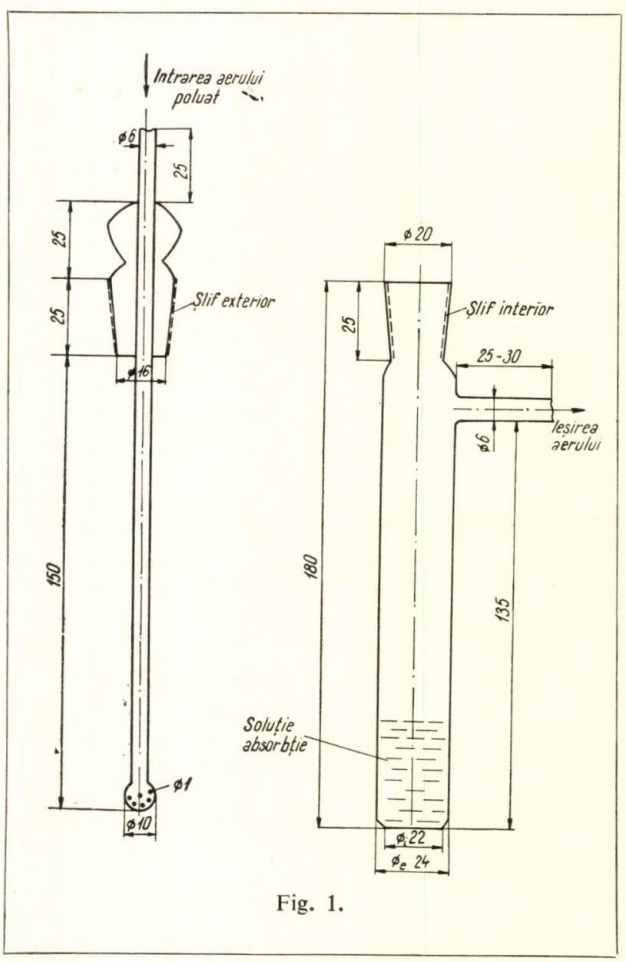


Fig. 1.

Aparatura utilizată

1. Fotocolorimetru Pülfrich-Elfö.
2. Vase de absorbție (fig 1).
3. Aparat electric tip E Sz—QE—F_2 pentru aspirarea și înregistrarea debitului care poate fi înlocuit cu:

a) dispozitive de aspirare: (vase de nivel, suflător AKO transformat pentru aspirație etc.);

b) dispozitive de înregistrare a debitului: gazometre, rotametre etc.

Modul de lucru

Aerul poluat se aspiră la un debit de aspirare de 300—500 cm^3/min prin două vase de absorbție montate în serie la care s-au adăugat în fiecare circa 5 cm^3 soluție de absorbție ($HgCl_2$ 6% în HCl 6n).

Volumul aerului aspirat este funcție de concentrația stibiului din atmosferă.

Practic se vor aspira 5—10 dm^3 aer. Soluțiile din vasele de absorbție sînt transvazate într-o pîlnie de separare. Vasele de absorbție se spală cu cîțiva cm^3 HCl 6n, care se adaugă în aceeași pîlnie de separare.

Se introduce 0,5 cm^3 azotit de sodiu, se agită pîlnia și se lasă maximum 1 min. Se adaugă 10 cm^3 fosfat disodic și se omogenizează soluția pînă la decolorarea acesteia.

Dacă cantitatea de $FeCl_3$ este mai mare de 100 γ, se mărește cantitatea de fosfat disodic, adăugîndu-se pînă la obținerea unei soluții incolore.

Se introduc imediat în pîlnie 5 cm^3 verde malachit, se agită de cîteva ori pîlnia și se adaugă apoi 5 cm^3 toluen măsurat cu o biuretă sau pipetă gradată.

Se agită 2—3 min. Stratul organic se colorează de la verzui—verde-albăstrui, în funcție de concentrația în stibiu, iar stratul apos incolor se aruncă; stratul organic se trece într-o eprubetă uscată și se fotocolorimetrează. Pentru fotocolorimetrare s-a utilizat fotocolorimetrul Pülfrich-Elfö, cuva de 1 cm, $\lambda = 620$ nm (filtru roșu nr. 4).

Culoarea se dezvoltă imediat și este stabilă 15 min, fără variații de extincție.

Rezultatele obținute și interpretarea lor

Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelele 1, 2 și 3.

Din tabela 1 (comportarea diverselor elemente sau amestecuri de elemente) rezultă că concentrații mari de Fe și Cr (de ordinul mg) îngreuiază determinarea și necesită deci un consum mai mare de fosfat disodic. Cantitățile mici de Fe și Cr nu afectează rezultatul determinării.

Elementul care interferă în determinare este Tl, și anume cu cît crește concentrația lui în soluție, cu atît crește și eroarea determinării. La o concentrație de 5 γ taliu, acesta poate fi admis. Diversele elemente ca: As, Hg, Cd, Te, Se, Pb, Zn, atît singure cît și în amestec, nu deranjează în determinare. Din tabela 2 rezultă că legea Lambert-Beer este valabilă între 2 și 18 γ Sb/5 cm^3 toluen, iar eroarea medie relativă raportată la stibiu corespunde determinărilor fotocolorimetrice.

Tabela 1

MODUL DE COMPORTARE A DIVERSELOR ELEMENTE SAU A AMESTECULUI ACESTORA ÎN CONDIȚIILE METODEI DE ANALIZĂ

Nr. crt.	Element	Cantitatea, γ	Extincție	Observații
1	Hg	500	0,000	
2	As_2O_3	988	0,001	
3	Cd	2 000	0,002	
4	Zn	1 000	0,000	
5	Pb	294	0,000	
6	Te	9,2	0,001	
7	Te	920	0,009	
8	Se	9,9	0,001	
9	Se	990	0,012	
10	$FeCl_3$	100	0,001	
11	$FeCl_3$	1 000	0,03	20 cm^3 Na_2HPO_4 utilizat pentru decolorarea soluției
12	$FeCl_3$	2 500	0,01	30 cm^3 Na_2HPO_4 utilizat pentru decolorarea soluției
13	$FeCl_3$	25 000	0,05	40 cm^3 Na_2HPO_4 utilizat pentru decolorarea soluției
14	Tl	5	0,000	
15	Tl	10	0,01	
16	Tl	100	0,10	
17	$K_2Cr_2O_7$	2 450	0,012	30 cm^3 Na_2HPO_4 utilizat pentru decolorarea soluției
18	Amestec de: Te	920		
	Se	990		
	Cd	2 000	0,000	
	$FeCl_3$	100		
	As_2O_3	980		
19	Amestec de: Tl	100		
	Zn	220		
	Cd	40	0,19	
	Te	18,4		
	Se	19,6		
	As_2O_3	998		
20	Amestec de: Zn	10		
	Cd	20		
	Te	9,2	0,003	
	Se	9,8		
	Pb	294		
	As_2O_3	998		
21	Amestec de: Tl	10		
	Zn	20		
	Cd	40	0,004	
	Te	18,4		
	Se	19,6		
	As_2O_3	998		

Tabela 2

MODUL DE COMPORTARE A STIBIULUI ÎN CONDIȚIILE METODEI DE ANALIZĂ

Nr. crt.	Stibiu introdus γ	Extincție	Stibiu găsit γ	Eroare medie absolută (raportată la Sb) γ	Eroare medie relativă (raportată la Sb), %
1	2	0,04	2,15	+0,15	+7,5
2	6	0,23	6,025	+0,025	+0,41
3	10	0,43	10,075	+0,075	+0,75
4	14	0,62	13,95	—0,05	—0,35
5	18	0,82	17,95	—0,05	—0,27

Din tabela 3 rezultă că diversele elemente adăugate la etaloanele de Sb nu afectează rezultatul determinării. Singurul element care singur sau în amestec cu celelalte elemente amplifică rezultatul determinării este taliul.

Tabela 3

MODUL DE COMPORTARE A STIBIULUI ÎN PREZENȚA DIVERSELOR ELEMENTE ÎN CONDIȚIILE METODEI DE ANALIZĂ

Nr. crt.	Cantitatea de Sb introdus γ	Element însoțitor	Cantitatea γ	Extincție	Cantitatea de stibiu găsit, γ	Eroare medie absolută, γ	Eroare medie relativă, %
1	2	Amestec:					
		Zn	10				
		Cd	20				
		Te	9,2	0,045	2,25	+0,25	+12,50
		Se	9,9				
		$FeCl_3$	25,0				
		As_2O_3	998,0				
2	6	As_2O_3	998,0	0,235	6,075	+0,075	+1,25
3	10	As_2O_3	998,0	0,425	10,000	±0,000	±0,000
4	14	As_2O_3	998,0	0,62	13,95	—0,05	—0,35
5	18	As_2O_3	998,0	0,82	17,95	—0,05	—0,27
6	6	Amestec de:					
		Zn	20				
		Cd	40				
		Te	18,4	0,235	6,075	+0,075	+1,25
		Se	19,6				
		As_2O_3	998				
7	6	Amestec de:					
		Zn	20				
		Cd	40	0,27	6,45	+0,45	7,5
		Te	18,4				
		Se	19,6				
		As_2O_3	998				
		Tl	10				
8	10	Pb	294	0,43	10,075	±0,075	+0,75
		Amestec de:					
9	10	Zn	10				
		Cd	20				
		Te	9,2	0,425	10,00	±0,000	±0,000
		Se	9,9				
		As_2O_3	998				
		Amestec de:					
10	14	Zn	10				
		Cd	20	0,43	10,075	+0,075	0,75
		Te	9,2				
		Se	9,9				
		As_2O_3	998				
		Pb	294				

Concluzii

Metoda se pretează la determinări de mici cantități de stibiu (2 γ Sb/5 cm^3 toluen).

Concentrația maximă admisă în atmosferă după normele Republicii Socialiste România este de 0,5 γ Sb/dm^3 aer. Prin recoltarea a 5—10 dm^3 aer se poate precizia dacă sînt depășiri de stibiu în atmosferă și în ce concentrație.

Față de metodele existente, această metodă este mult mai rapidă (nu sînt necesare separări de Se și Te, extracții repetate); timpul unei analize (recoltare și determinare) fiind de maximum 30 min.

Prin utilizarea a două vase de recoltare legate în serie, la debitul indicat, se asigură absorbția totală a Sb și a compușilor acestuia din atmosferă, al treilea vas introdus nemaiprezentînd Sb.

Metoda nu este indicată în literatura de specialitate la determinarea Sb în atmosferă. Ea a constituit o adaptare a metodei pentru determinarea Sb din minereurile titanifere indicată de literatură [2], care utiliza verdele brilliant ca reactiv de complexare și hexametafosfatul de sodiu pentru eliminarea interferenței unor elemente.

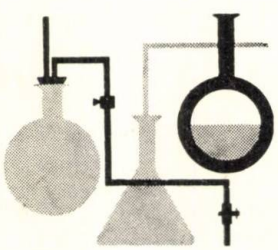
Metoda cu verde malachit și fosfat disodic aplicată la determinarea stibiului din atmosferă a fost experimentată pe diverse soluții și a fost posibilă deoarece soluția de recoltare ($HgCl_2$, 6% în HCl 6n) nu a deranjat mersul analizei.

Originalitatea metodei constă în aceea că s-a putut utiliza la determinarea stibiului din atmosferă, în prezența unui număr mare de impurități, ca reactiv pentru determinarea acestuia verdele malachit, care formează un compus cu stibiul, extractibil cu toluen și fotocolorimetrabil.

Prin numeroase încercări au fost stabilite condițiile optime de lucru și s-a cercetat care sînt elementele și concentrațiile la care acestea deranjează, în vederea posibilității de extindere a determinării stibiului și din alte produse.

Bibliografie

1. Sandall, E B. Colorimetric Determination of Traces of Metals p. 254.
2. Galliford, B. I. și Yardley, J. T. În: The Analist, **88**, 1963, p. 653.



Dozarea hexaclorciclohexanului în atmosferă prin metoda spectrocolorimetrică

I. Grigorescu și L. Bengeanu

Hexaclorciclohexanul, insecticid cu un spectru foarte mare de acțiune, este fabricat în cantități din ce în ce mai mari.

Dată fiind acțiunea toxică pe care o manifestă și asupra omului, este absolut necesară cunoașterea cantităților de produs din atmosfera industrială de lucru, care în unele condiții poate fi foarte mare, datorită tensiunii de vapori a acestui produs.

În practica tehnologiei industriale se determină în mod curent HCH, prin dozarea nefelometrică a ionului Cl^-, rezultat prin hidroliza produsului clorurat [1]. Dozarea se mai poate face și argentimetric, prin metoda Volhard sau prin titrare electrometrică cu soluție-standard de azotat de argint [2, 3, 4]. Aceste metode, deși prezintă o mare sensibilitate, au dezavantajul posibilității de interferare a celorlalte produse clorurate (HCl, Cl_2 etc.) existente aproape constant în zonele de lucru ale unei instalații producătoare de HCH.

Metoda spectrocolorimetrică pentru dozarea clorurilor, elaborată de Iwasaki și colaboratorii [5], este bazată pe deplasarea ionului sulfocian din sulfocianura de mercur de către ionul de clor, urmată de complexarea cu ionul feric, obținîndu-se hexasulfocianatul feric, produs de culoare roșie.

Diverși autori [6, 7] folosesc această metodă pentru a doza HCH după o prealabilă hidroliză, pentru a determina cantitățile de insecticid existente pe suprafețele pulverizate sau în buștenii înmuiați în soluții de HCH, în scopul conservării lor.

Această metodă a fost adaptată și de laboratorul central de toxicologie industrială al M.I.Ch. pentru determinarea cantităților mici de HCH aflate în aer.

Descrierea metodei

Reactivi:

1. *Toluen* lipsit de cloruri.
2. *Hidroxid de sodiu 0,1 n în alcool etilic.* Se prepară prin diluarea a 2 cm³ soluție NaOH 5 *n* la 100 cm³ cu alcool etilic 96%, liber de cloruri. Această soluție se prepară zilnic.
3. *Sulfat de fier și de amoniu 1% în acid azotic 15%.* Se prepară prin dizolvarea unui gram de sulfat de fier și de amoniu în 20 cm³ apă acidulată și 15 cm³ acid azotic concentrat (d = 1,43). După dizolvare se răcește și se completează cu apă distilată la 100 cm³.
4. *Sulfocianură de mercur 0,1% în alcool etilic 96%, lipsit de cloruri.*
5. *Soluție-etalon de HCH.* Se dizolvă 0,5 g lindan în 100 cm³ toluen. 1 cm³ din această soluție conținînd 5 mg HCH.
6. *Soluție-etalon de lucru.* Se diluează 1 cm³ din soluția-etalon (5) în 100 cm³ toluen. Se prepară proaspăt. 1 cm³ din soluția-etalon de lucru conține 500 μg HCH.

Recoltarea probelor de aer

Aerul de analizat se aspiră printr-un împinger care conține 100 cm³ toluen, cu un debit de 10—15 dm³/min. Volumul de aspirat se stabilește în funcție de cantitatea de HCH care se găsește în aer, în medie fiind suficienți 100 dm³ aer.

Modul de lucru

1 dm³ din proba recoltată este trecut într-o eprubetă gradată de 30 cm³. Se adaugă 10 cm³ soluție alcoolică de hidroxid de sodiu 0,1 *n* și se lasă în repaos 15 min. Se adaugă 2 cm³ soluție de alaun feriamoniacal, se agită și se adaugă 2 cm³ soluție alcoolică de sulfocianură de mercur. Se lasă 5 min pentru dezvoltarea culorii și se fotocolorimetrează la 460 nm pe o grosime de strat de 10 mm.

Curba de etalonare se face între 50 și 250 μg HCH, folosindu-se soluția-etalon de lucru și completîndu-se pînă la 1 cm³ cu toluen, după care se lucrează după cum s-a arătat.

Discuția metodei

Hidroliza HCH. Gunther și Blim [1] au stabilit că prin încălzirea HCH cu soluție alcoolică de hidroxid de sodiu atomii de clor din pozițiile 3, 5, 6, se hidrolizează total.

S-a încercat hidroliza la temperatura camerei (25°C), realizîndu-se o hidroliză totală și imediată atunci cînd s-a folosit o soluție de 0,3 *n* NaOH. În acest caz, însă, soluția se tulbură parțial din cauza precipitării carbonatului de sodiu format prin absorbția CO_2 din aer. Cu NaOH 0,1 *n* hidroliza este totală la temperatura camerei după 15—20 min. În cazul folosirii unui alcool etilic mai diluat de 96% intensitatea culorii finale scade.

Aciditatea soluției de sulfat feriamoniacal

Aciditatea a fost aleasă în așa mod încît să se poată neutraliza excesul de hidroxid de sodiu adăugat pentru hidroliza HCH, știind că pentru formarea complexului ferisulfocianic este necesar un *p*H acid.

În același timp, o aciditate mai mare poate descompune ionul sulfocian pus în libertate din sulfocianura mercurică, formîndu-se un complex roz, instabil.

Stabilitatea culorii complexului final

Coloratia se dezvoltă integral în timp de 5 min, fiind stabilă mai mult de 60 min, dacă se păstrează la întuneric. Expunînd probele la lumină puternică, coloratia dispare, făcînd imposibilă determinarea densității optice.

Interferența altor produse

Clorul și clorurile anorganice aflate în atmosferă nu interferă din cauză că nu sînt reținute de toluen în timpul recoltării.

Clorurile aflate ca impurități în reactivii folosiți pot interfera, fapt care ar duce la erori destul de mari. În special se recomandă folosirea unui alcool etilic redistilat, și în toate cazurile este recomandabil să se facă compararea optică față de o probă-martor, care să conțină toți reactivii folosiți, cu excepția soluției-etalon de HCH.

Rezultate

Pentru a stabili precizia metodei s-au făcut determinări de HCH pe soluții cu concentrații cunoscute, după ce în prealabil s-a efectuat o scară de etalonare.

Citirile densităților optice s-au făcut la un spectrofotocolorimetru tip Specol. Rezultatele determinărilor sînt indicate în tabela 1.

Tabela 1

HCH introdus în probă, μg	HCH găsit prin dozare, μg	Eroare, %
20	20	0
25	24	− 4
30	27	−10
35	33	− 5,7
40	37	− 7,5
45	45	0
50	55	+10
60	60	0
70	68	− 2,9
80	75	− 6,3
90	85	− 5,6
100	94	− 6
120	116	− 5,4
140	134	− 4,3
160	159	− 0,7
180	181	+ 0,5
200	200	0
250	255	+ 2

Din rezultatele expuse se observă că eroarea este de ±10%, cu o medie de 3%.

De asemenea, s-au recoltat pe toluen probe din atmosfera unei uzine producătoare de HCH, care s-au prelucrat după metoda expusă. În paralel, în aceleași locuri de muncă și în aceleași momente s-au recoltat probe pe alcool etilic, care au fost analizate prin metoda precipitării cu azotat de argint, după hidroliză prealabilă. Rezultatele sînt indicate în tabela 2.

Tabela 2

Metoda propusă		Metoda precipitării cu $AgNO_3$	
Aer recoltat, l	HCH găsit, mg/m³	Aer recoltat, l	HCH găsit, mg/m³
100	0,75	50	0,77
100	0,75	50	0,73
100	0,65	50	0,60
100	0,65	50	0,56
100	0,75	50	0,77

Concluzii

Pentru determinările de HCH în aer s-a adaptat o metodă de dozare spectrofotometrică.

Metoda este specifică, neinterferînd clorul sau clorurile anorganice care s-ar putea găsi în atmosferă și folosește reactivi de laborator uzuali.

Este o metodă rapidă, o determinare necesitînd în medie 20 min.

Bibliografie

1. Gunther, F. A. și Blinn, R. C. În A. Am. Chem. Soc. **69**, 1947, p. 1215.
2. * * * Specifications for Pesticides, ed. II, Geneva, 1961.
3. Goldenson, J. și Sass, S. În: Anal. Chem., **19**, 1947, p. 320.
4. La Clair, J. B. Ibid, **20**, 1948, p. 241.
5. Iwasaki, I, Utsumi, S. și Ozawa, T. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **25**, 1952, p. 226.
6. Paulini, E. și Reis, S. R. În: Bull. World Health Organization, **16**, 1957, p. 208.
7. Yuen, S. H. În: Analyst, **89**, 1964, p. 726.

CĂRȚI NOI

LEVENSPIEL, O. **Tehnica reacțiilor în ingineria chimică**, traducere din limba engleză. Editura tehnică, București, 1967, 483 p., 200 fig., 54 tabele, format 225×170

Trebuie apreciată traducerea acestei cărți care servește foarte bine pentru introducere în proiectarea reactoarelor chimice. Pe lîngă faptul că literatura noastră tehnică s-a completat astfel cu o lucrare care interesează deopotrivă pe proiectanți, tehnologi și cercetători, modul deosebit în care sînt tratate aspectele abordate în carte o face să capete o importanță deosebită. Față de alte lucrări în care procesele chimice industriale sînt tratate pe baza reacțiilor chimice ce au loc, în cartea de față obiectul principal îl constituie conducerea rațională a oricărei reacții chimice. Pe baza unui material de nivel universitar, făcînd numeroase incursiuni în cinetica chimică și termodinamică, se urmărește a se stabili criteriile de apreciere a posibilităților de desfășurare a diverselor reacții în multiple tipuri de reactoare. Cu alte cuvinte, se dau premisele pentru a putea decide care dintre tipurile de reactoare corespunde cel mai bine anumitor condiții de reacție. Numai astfel se poate alege alternativa cea mai favorabilă.

În scopul amintit sînt tratate în paralel cele mai importante tipuri de reactoare, subliniind performanțele atinse în fiecare caz. Acest mod de tratare servește bine la formarea unui mod de a gîndi ingineresc, care este esențial pentru orientarea în cele mai diverse cazuri. Mai mult, pentru ca optica astfel formată să corespundă cît mai bine cazurilor din practică, autorul a evidențiat în mod special limitele acestui mod de a trata problemele în cazurile reale. Astfel cel ce și-a însușit o «asemenea formare» poate aprecia bine pînă unde se poate conta pe considerațiile făcute. In același sens autorul are o contribuție esențială, discutînd presupunerile făcute și arătînd de ce ia sau nu în considerare un mod anumit de abordare a problemelor. Totodată el urmărește să atragă atenția asupra necesității unei cunoașteri reale a factorilor importanți care intervin în proces. Toate acestea servesc pentru a stabili judicios soluțiile pentru cazurile ivite în cursul proiectării.

Lucrarea are la bază un manual pentru studenți și de aceea are un oarecare caracter didactic. Obiectivul principal fiind însă formarea unui mod corect de a gîndi aspectele proiectării reactoarelor, acest fapt nu deranjează, ci chiar înlesnește asimilarea materialului. În carte se pornește de la un bagaj de considerații teoretice, după care se studiază cazurile simple. Stabilind modul de apreciere a condițiilor optime de desfășurare a reacției chimice, se subliniază limitele de valabilitate a metodei admise pentru cazul dat. Numai cunoscînd aceste limitări pînă la care metodele admise sînt valabile, se poate trece la extinderea acestor metode la cazurile mai complicate, neexperimentate.

Fără a accentua caracterul didactic, sînt prezentate o serie de exerciții și probleme care contribuie la o bună însușire a cunoștințelor. Trebuie remarcat faptul că cele mai multe dintre probleme se referă la cazuri reale, fiind luate din practică și servind chiar în scopuri aplicative.

O trăsătură a acestei cărți o constituie și abordarea liniilor de gîndire moderne adoptate în privința proiectării reactoarelor. Aceasta contribuie la formarea celor preocupați de asemenea probleme, dîndu-le o orientare corespunzătoare și permițîndu-le chiar să abordeze noi aspecte în acest domeniu.

În cele 14 capitole ale cărții sînt dezbătute aspectele privind interpretarea datelor experimentale obținute pe reactoare discontinue, reactoarele unitare ideale, dimensionarea reactoarelor în cazul reacțiilor izolate și în cazul reacțiilor multiple, reactoarele pentru sistemele eterogene în cazul reacțiilor fluid-solid necatalitice, a reacțiilor fluid-fluid și în condițiile reacțiilor catalizate de solide.

Cronică

O pagină puțin cunoscută din istoria chimiei românești

Pe drumul pe care de la faimosul foc grecesc la dinamită chimia a înlocuit îndrăzneala luptătorului — pulberea — praful sau, ca să-i spunem în termeni cronicărești, iarba de pușcă ocupă un loc important. Fără îndoială că dacă nu ar fi existat pulberea, arsenalele ar fi fost lipsite de prilejul de a turna pe culasele tunurilor inscripții de felul: ultima ratio regum « adică cel din urmă argument al regilor» — așa cum se scria pe tunurile de bronz ale regelui francez Ludovic al XIV-lea.

Istoria, obișnuită să-și prezinte întîmplările legîndu-le de oameni, a atribuit descoperirea pulberii « nemernica și păcătoasa invenție, care a dezonorat gloria militară, alungînd curajul personal al războinicului de meserie », cum o numea Ludovico Ariosto în versuri inspirate de noutatea ei de pe atunci, o noutate umbrită de revolta cavalerilor tradiționaliști și disprețuitori ai armelor făcute să promoveze lupta de la distanță, unui inventator.

In cartea focurilor de artificii, lucrare apocrifă, redactată în secolul al XV-lea, se afirmă, vorbindu-se despre pulbere și obținerea ei, că « acest desăvîrșit meșteșug a fost descoperit de un mare priceput în ale artei, magistrul Berthold . . .» Berthold, călugărul Berthold, supranumit cel negru, aluzie la îndeletnicirea sa condamnabilă, deci Bertholdes Niger pe latinește sau Berthold Schwartz în limba germană, (Berthold era un franciscan german) în prezent contestat de istoria științei întrucît pretinsa lui existență se situează în secolul al XIV-lea, între 1320—1380, iar pulberea era de mult cunoscută pe atunci și mai ales utilizată. . .

Lăsîndu-l la o parte pe amintitul Schwartz, în a cărui existență reală se crede totuși și care este amintit drept cunoscător de amestecuri incendiare și bun preparator de salpetru, în paginile părții întîi a cunoscutului « Manuscris de la Sibiu» (III Varia 374) redactat între anii 1380 și 1569, articolul de față își propune să facă o scurtă incursiune în unele aspecte ale preistoriei prafului de pușcă, legate de natura artileriei în țara noastră.

Veche invenție chineză, cunoscută în India și în Persia încă din primele secole ale erei noastre, arderea pulberii a debutat în istoria pirotehniei, în cadrul capitolului consacrat artificiilor. De la persani, arabii ajung să cunoască pulberea și să o utilizeze în același scop. De altfel, în prezent este un lucru bine demonstrat că pulberea a fost precedată de salpetru — ingredient care intră în fabricația ei — pe drumul care a condus de la focul de artificii la tun. Confuziile înregistrate o vreme cu privire la data apariției pulberii în uzul balistic curent se datoresc doar faptului că atît salpetrul cît și pulberea au purtat la arabi și persani și apoi la turci același nume « Barud ». Iată pentru ce, dacă s-au utilizat mijloace incendiare chimice bazate pe salpetru încă din secolul al VII-lea al erei noastre de către arabi, folosirea prafului de pușcă în scopuri balistice de către aceștia nu este confirmată înainte de anul 1311, dată la care Yusuf ben Ismael Aldjuni redactează tratatul intitulat « Carte despre care nu are voie un medic să nu știe» și în care se vorbește despre folosirea însușirii pulberii de a putea determina azvîrlirea unui proiectil.

Notele sau aluziile despre pulbere aflate în operele lui Albert cel mare (1193—1280), renumit alchimist medieval, și Rogu Bacon (sec. al XIII-lea) nu o descriu drept o substanță aptă unei folosiri balistice. În general se poate afirma că întrebuințarea pulberii pentru azvîrlirea unui proiectil nu a fost cunoscut în Europa decît în ajunul anului 1300 și în orice caz ea nu a fost adusă de la arabi. Deși există texte care relatează utilizări balistice ale pulberii înainte de anul 1300 (Acciaiuoli scrie — dar cu mult mai tîrziu — că în anul 1261 contele Novello a asediat orășelul Facchio cu ajutorul bombardelor ba, chiar într-o altă cronică italiană, se afirmă că bolonezii au asediat Sant-Arcangelo în 1216 cu ajutorul unor bombarde — relatare scrisă de altfel cu mult după petrecerea faptelor povestite). Aceste informații sînt puține și nu prezintă garanții de seriozitate.

O carte tipărită la Paris în anul 1561 de către imprimeria lui Vincent Serte-nas și intitulată « Cartea despre arta tunarilor și a artificiilor de foc», reluînd idei cuprinse cu un veac și jumătate mai înainte în opera redactată de autorul german Abraham de Memmingen, arată clar că utilizarea prafului de pușcă pentru a azvîrli departe proiectilele nu s-a născut din lucrările chimiștilor vremii sau ale pirotehnicienilor, că realizarea artileriei are un alt izvor, rezultînd dintr-o practică dobîndită în altă parte. Dar unde! Iată o întrebare la care încearcă să răspundă un interesant manuscris latin păstrat în arhivele Parisului. Aflat în fondul de manuscrise al fostei Bibliotheque Royal sub nr. de index 7239° și ajuns aici încă din anul 1687, cînd a fost cumpărat de domnul de Girardin, ambasadorul Franței la Sublima Poartă de la Seliktar (primul ofițer al seraiului din Constantinopol) manuscrisul, redactat în limba latină, căzuse în mîna turcilor cu mai bine de 150 de ani înainte, cu prilejul cuceririi regatului Ungariei.

Manuscrisul — un coligat — conținînd și părți redactate în italiană poate să fie datat după o hartă a Peninsulei Balcanice pe care o conține și a cărei analiză l-a condus — în secolul trecut — pe istoricul francez M. Reinaud să-l considere ca fiind transcris în anii 1395 sau 1396.

Descriind un mare număr de mașini de război care nu sînt întîlnite în manuscrisele arabe pe aceeași temă, manuscrisul prezintă caractere de originalitate. Printre alte aspecte interesante ale lui este faptul că aici se descrie și operația de minare, cu ajutorul pulberii, drept anterioară datei redactării textului și se dau unele detalii cu privire la utilizarea pulberii în scopuri balistice, atribuindu-le aceleiași epoci anterioare.

Mai mult decît atît, aici se descriu și se explică « mașini» de care, fără să le prezinte în mod deslușit, se ocupase la rîndul său Roger Bacon; este vorba de construirea unor mijloace de navigație pe rîuri sau mare conduse de un singur om ori de putința de a face poduri « peste cursuri largi de apă» fără coloane sau alte mijloace intermediare de susținere . . . Numai că atît mijloacele balistice cît și mai ales tehnicile de minare descrise sînt utilizate în Europa apuseană, considerată îndeobște drept leagăn al balisticei și pirotehniei, cu mult mai tîrziu. Aceasta întrucît se știe că prima minare cu pulbere are loc în occident în anul 1487, la asediul cetății Serezanella, iar cea dintîi operație de anvergură în acest sens este întreprinsă de Petru de Navara în anul 1505, cînd a aruncat în aer zidurile unui castel napolitan . . .

Aceasta însă demonstrează, cum au subliniat încă de acum 121 de ani istoricii francezi ai artileriei M. Reinaud și M. Favè, reproducînd afirmații din amintitul manuscris, care a fost redactat în Levant, de un autor italian, rămas necunoscut, că în răsăritul Europei « *mai precis în ținuturile situate începînd de la regatul Ungariei și pînă la gurile Dunării, a fost deprinsă utilizarea exploziei pulberii*». *A exploziei* și nu *a arderii lente*, utilizată în general în artificii și rachete. « Născută în aceste locuri cuprinse de la regatul Ungariei și pînă la Marea Neagră » această utilizare a ajuns apoi în apusul Europei pe două căi diferite — prin Germania și prin Italia.

Dar nu părerile celor doi istorici ai tehnicii balistice menționați, despre care s-a mai amintit în presa noastră, într-un articol scris de I. M. Ștefan, constituie cel mai serios argument în ceea ce privește contribuția românească, mai precis a Țării Românești, la nașterea artileriei. Există altele mai puternice și printre ele un loc important îl ocupă vizitele, călătoriile mai tuturor marilor creatori și autori medievali din domeniul pirotehniei și balisticii în Țara Românească. Printre ei se numără și faimosul tunar german Abraham von Memmingen și celebrul inginer militar Konrad Kyeser (1366—1405). Pentru Kyeser, autorul prestigioasei opere intitulate Bellifortis și care a influențat timp de peste 150 de ani toate operele germane, franceze și italiene din același domeniu, călătoria făcută prin Țara Românească este atît de importantă încît nu se sfiește să și-o treacă în propriul său epitaf (compus de el însuși pe cînd mai era în viață) scriind — așa s-a gravat pe mormîntul de la Eichstädt din patria sa — că l-au cunoscut « Franța și Burgundia, Spania și Wallachia».

Dar ce au căutat aici toți acești specialiști, recunoscuți peste secole, care s-au ocupat cu această tehnică pe care au ilustrat-o acasă la ei? Ca și Walleran de Wawrin (mijlocul secolului al XV-lea) și ca și faimosul Paracelsus (1529), ei au venit în Țara Românească ca să « învețe, să afle și să cunoască . . .»

De altfel, aceasta a însemnat realizarea dictonului pe care Paracelsus l-a înscris textual în capitolul operelor sale în care își povestește călătoriile « Meșteșugul nu se oferă nimănui, el trebuie căutat. Cine

călătorește departe și face și unele experiențe, vede și multe lucruri . . .»
Dar toate aceste lucruri, pe care specialiști europeni în balistică și pirotehnie le caută la noi, se leagă de însemnate realități. Cunoștințele pirotehnice preluate de la tătari existența aflorismentelor de petrol, care intră în multe compoziții incendiare descrise de Memmingen de Kyeser, de Biringuccio, experimentate și uneori inventate de Nicolae Melchior și de Conrad de la Sibiu, și în final o tradiție bogată și mereu îmbogățită în realizări determină toate aceste contacte și justifică pe deplin părerea că folosirea efectului exploziv al pulberii în scopul balistic este legată de ținuturile noastre, reprezentînd o timpurie prezență românească în istoria științei și tehnicii.

D. TODERICIU

Simpozionul cu tema « Site moleculare »

În zilele de 16 și 17 iunie 1967 s-a desfășurat la București primul simpozion din țară cu tema « SITE MOLECULARE », organizat de Ministerul Industriei Chimice. Au participat cadre din învățămîntul superior, cercetători din institute ale Academiei și din institute de cercetări departamentale, specialiști și tehnologi din unitățile în care se produc, se cercetează sau se aplică site moleculare. Au fost prezentate 23 de referate din domeniul sintezei, studiului proprietăților și al aplicațiilor sitelor moleculare și un referat general cu titlul « Realizări și perspective în domeniul sintezei și aplicațiilor sitelor moleculare în Republica Socialistă România ».
După cum rezultă din comunicările făcute și din discuțiile purtate pe marginea acestora, sitele moleculare prezintă un interes deosebit în actuala fază de dezvoltare a industriei noastre chimice și în industria petrolului. Ele s-au răspîndit de cîțiva ani și în alte țări ca sorbanți, schimbători de ioni și recent și în calitate de catalizatori. Avînd în vedere numeroasele aplicații ale sitelor moleculare, în special ale celor zeolitice, producerea lor în țară este justificată și posibilă, fiind asigurată o bogată bază de materii prime. De asemenea, cercetările întreprinse în ultimii ani în țară au contribuit la fundamentarea producției noastre de site moleculare pe baza unor procedee proprii.
In calitatea lor de sorbanți, sitele moleculare rezolvă radical unele probleme dificile de uscare adîncă a gazelor și lichidelor. Printre lucrările prezentate la simpozion care tratează probleme de uscări avansate se numără referatul privind uscarea gazolinelor într-o stație de dezbenzinare, ca aplicație care demonstrează eficacitatea economică a efortului de cercetare depus în direcția fabricării sitelor moleculare în țară. In calitatea lor de sorbanți selectivi pentru hidrocarburi, sitele moleculare au format obiectul unui număr de patru comunicări în cadrul simpozionului. Parafinele normale care pot fi separate din petrol cu sitele moleculare de 5 Å vor constitui în viitorul apropiat materia primă pentru fabricarea detergenților biodegradabili. Asemenea procese de separare, după cum rezultă din lucrările expuse, vor putea duce, totodată, la îmbunătățirea simțitoare a mai multor produse petroliere drept consecință a deparafinării adînci realizabile cu ajutorul sitelor moleculare. Deși majoritatea lucrărilor din domeniul aplicării sitelor moleculare prezentate la simpozion se referă la utilizarea lor ca sorbanți, cele două lucrări care se referă la utilizarea lor în procese catalitice arată că atît la Institutul de petrol, gaze și geologie, cît și la Institutul pentru prelucrarea țițeiului din Ploiești se urmărește fundamentarea unor procese de cracare, respectiv deparafinare, de mare selectivitate, abordate și în alte țări numai în ultimii ani, cu aplicarea sitelor moleculare.
In ceea ce privește fabricarea sitelor moleculare necesare, una dintre lucrările prezentate la simpozion descrie tehnologia producerii primului tip de site moleculare, cu pori de 4 Å, la Uzinele chimice Dudești — Icechim, după un procedeu orginal, elaborat în colaborarea dintre Institutul PETROCHIM din Ploiești, Institutul politehnic « Gheorghe Gheorghiu-Dej » și uzină. S-a remarcat timpul scurt, mai puțin de un an, de la primele încercări făcute în laborator pentru obținerea acestei site moleculare și pînă la pornirea primei aplicații industriale într-un proces de uscare, folosindu-se în mare parte instalații existente în Uzinele chimice Dudești și în rafinării și definitivînd în uzină cercetările începute în laborator.
Continuarea cercetărilor din țară în domeniul sintezei sitelor moleculare a dus la elaborarea unui tip perfecționat de site moleculare de 4 Å la Institutul PETROCHIM și la procedeele cu caracter original, elaborate la Universitatea « Al. I. Cuza » din Iași și Institutul de petrol, gaze și geologie din București. Din materialele simpozionului rezultă, de asemenea, că la Institutul pentru prelucrarea țițeiului din Ploiești s-au obținut în laborator tipurile speciale de site moleculare care vor putea fi utilizate în procesele catalitice.
După cum rezultă din majoritatea lucrărilor comunicate, obținerea noilor tipuri de site moleculare în țară se va baza pe studiile fundamentale și tehnologice aprofundate care se desfășoară de mai mulți ani atît la Centrul de cercetări de chimie anorganică al Academiei, cît și în institutele de învățămînt superior și institutele de cercetări departamentale menționate. Una dintre aceste lucrări scoate în evidență posibilitățile care există pentru îmbunătățirea tipului de sită moleculară fabricat în prezent, folosind rezultatele analizei structurale cu ajutorul razelor X. Interesul manifestat de Universitatea « Babeș-Bolyai » din Cluj și Institutul PETROCHIM din Ploiești pentru studiul fizic și prin rezonanță magnetică, respectiv prin spectroscopie în infraroșu al sitelor moleculare, va putea fi, de asemenea, valorificat în direcția obținerii unor site moleculare de calitate superioară și cunoașterii mai profunde a fenomenelor de adsorbție în site moleculare.
Seria lucrărilor care tratează aplicațiile sitelor moleculare a fost încheiată cu lucrarea « Aspecte economice ale producerii și aplicării sitelor moleculare în Republica Socialistă România ». După cum rezultă din această comunicare, una dintre dificultățile principale ale extinderii aplicațiilor în domeniul uscărilor avansate derivă din prețul relativ ridicat al sitelor moleculare fabricate, o consecință a producției mici realizate pînă în prezent, deși acest preț raportat la cel al altor sorbanți se încadrează în limitele cunoscute pe plan mondial și este determinat de stabilitatea mult mai mare a sorbanților zeolitici, astfel încît consumul specific de sorbant și cheltuielile legate de acesta, în cazul folosirii sitelor moleculare, sînt de fapt mult mai mici decît în cazul folosirii altor sorbanți. La acest avantaj se adaugă faptul că producerea în țară a sitelor moleculare permite evitarea importului de sorbanți, ca alumina, înlocuirea lui cu un produs indigen de calitate superioară și reducerea sensibilă a investițiilor în viitoarele instalații de uscare din combinatele chimice, deoarece capacitatea mai mare de sorbție a sitelor moleculare și vitezele admisibile mai mari permit reducerea simțitoare a dimensiunilor instalațiilor prevăzute inițial pentru a fi folosite cu alumină.
Concluziile trase în urma simpozionului arată că acesta a prilejuit un schimb rodnic de păreri în toate domeniile legate de obținerea, studiul și aplicarea sitelor moleculare, o cunoaștere reciprocă directă a realizărilor și a orientării cercetătorilor care activează în acest domeniu nou, de o deosebită importanță pentru dezvoltarea multor ramuri ale industriei noastre de petrol, a industriei petrochimice și a altor ramuri industriale. Planul de măsuri elaborat prevede măsurile economico-organizatorice pentru extinderea efectelor realizărilor și a colaborării dintre institutele și unitățile interesate, valorificarea sistematică a experienței cîștigate și organizarea periodică a simpozionului, de asemenea editarea lucrărilor prezentate într-un volum intitulat « Sinteza și aplicațiile sitelor moleculare în Republica Socialistă România ».

Conferința internațională de la Roma pentru aplicarea mecanizării în documentare

In zilele de 14—17 iunie 1967 la Roma a avut loc Conferința internațională « Inmagazinarea, regăsirea și difuzarea mecanizată a informațiilor ».
Conferința a fost organizată de Federația Internațională și Documentare (F.I.D.) în colaborare cu Federația Internațională pentru Prelucrarea Informațiilor (I.F.I.P.). Conferința, la care a participat și președintele Republicii Italia G. Saragat, s-a deschis de către S. D. Duyverman, președintele conferinței.
Au participat aproximativ 400 de delegați din 26 de țări. Numărul cel mai mare de participanți a fost evident din țara-gazdă (123), apoi Franța cu 63, Anglia cu 35, S.U.A. cu 31, Olanda cu 24, R.F.G. cu 23, R. S. Cehoslovacă cu 15, Belgia cu 14 etc.
S-au prezentat 51 de comunicări, din care 15 din S.U.A., 6 din Anglia, 5 din Italia, cîte 4 din Franța și R.F.G., cîte două din U.R.S.S. și R. S. Cehoslovacă etc. Comunicările prezentate au fost grupate în patru categorii mari de probleme:

I. *Probleme privind diverse sisteme de organizare a informării și documentării și diverse metode de cercetare în etapa de regăsire a informațiilor* (*22 de comunicări*)
In comunicările prezentate s-au analizat sistemele moderne de organizare a infor-

maţiilor şi posibilităţile de utilizare, în sistemele automatizate, a sistemelor tradiţionale de organizare, cum ar fi clasificarea zecimală universală.
O deosebită atenţie s-a acordat metodei de cercetare în vederea regăsirii informaţiilor, propunîndu-se diverse soluţii. Aceste soluţii se bazează pe asocierea termenilor folosiţi la indexare, pe gruparea termenilor sau documentelor în vederea reducerii cîmpului de cercetare.

II. *Probleme privind «economicitatea sistemelor automatizate şi studiul comparativ al diverselor sisteme» (10 comunicări)*
Pentru a se obţine un sistem «economic de informare trebuie să se realizeze un echilibru între activitatea «intelectuală» (indexare, clasificare, programare) şi utilajul folosit.

III. *Problemele producerii pe cale automatizată a indexurilor şi publicaţiilor de documentare, a tiparului şi detectării automate a erorilor (9 comunicări)*

IV. *Sisteme de informare şi reţele de transmitere a informaţiilor (10 comunicări)*

Din comunicările prezentate se desprinde tendinţa de a se crea sisteme de informare şi transmitere la distanţă a informaţiilor. Aceste sisteme permit participarea directă a beneficiarilor la procesul de informare şi uşurează dialogul între beneficiar şi calculator în vederea obţinerii informaţiilor. Se menţionează o problemă deosebit de importantă pentru ţara noastră. In activitatea de documentare din aproape toate domeniile ştiinţifice şi industriale de la noi (chimie, petrol, medicină, energetică etc.) se foloseşte de ani de zile clasificarea zecimală universală. Se credea că această metodă de clasificare nu se poate transpune în limbajul maşinilor electronice. Or, s-a arătat că acest lucru este posibil mai ales pentru ramuri înguste ale ştiinţei, cum sînt chimia, medicina, agricultura etc., fapt care va uşura mecanizarea documentării din ţara noastră, putîndu-se porni de la metoda existentă a clasificării zecimale.
Din referatele care au fost susţinute în această problemă se menţionează:
— Organizarea informaţiilor şi strategia de cercetare utilizînd clasificarea zecimală universală într-un sistem mecanizat de regăsire a referinţelor, prezentat de P. Atherton şi R. R. Freeman.
— Clasificarea zecimală universală în indexarea mecanică şi regăsirea informaţiilor, de K. Schneider.
Pentru domeniul chimiei s-a prezentat un referat special care va putea fi aplicat şi la noi, şi anume:
— Un sistem complet de mînuire a informaţiilor din chimie şi industria chimică, prezentat de W. C. Davenport şi F. A. Tate.
Din ţara noastră la această conferinţă au participat acad. A. Avramescu, director general al Centrului de documentare ştiinţifică al Academiei Republicii Socialiste România, care a fost şi şeful delegaţiei, prof. A. Spătaru, preşedintele Comisiei de ştiinţe tehnice pentru transporturi şi telecomunicaţii a C.N.C.S., A. S. Banciu, consilier la Consiliul Naţional al Cercetării Ştiinţifice, şi P. Joiţa, director adjunct ştiinţific la Institutul central de documentare tehnică.

CEA DE-A VIII-A CONSFĂTUIRE A COMISIEI DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ ANORGANICĂ

În zilele de 27 şi 28 iunie 1967 a avut loc la Ocna Mureş consfătuirea tehnico-ştiinţifică cu tema «Procedee tehnologice noi pentru intensificarea producţiei în industria sodei», organizată de comisia de tehnologie chimică anorganică din Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor, în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice.

Au fost prezenţi la această manifestare specialişti din uzinele producătoare de sodă, IPRAN, Laboratorul central de coroziune, M.I.Ch.

Consfătuirea a fost deschisă de tov. ing. A. Constantinescu, director tehnic în M.I.Ch. care a arătat succesele obţinute pînă în prezent în cercetarea şi aplicarea metodelor tehnologice şi utilajelor noi şi îmbunătăţirea celor existente în industria sodei calcinate şi caustice, obţinerea de produse noi, ca de exemplu: oxidul şi carbonatul bazic de magneziu tehnic şi farmaceutic, clorura de calciu alimentară, soda grea, ionosil.

Ing. M. Marinescu — DGIA-MICh a prezentat evoluţia dezvoltării industriei de sodă în ţara noastră.

În 1896 intră în funcţiune fabrica de sodă calcinată de la Ocna Mureş, cu o capacitate de 35 t/zi carbonat de sodiu brut.

În anul 1966 s-a realizat o producţie de 359 000 t carbonat de sodiu brut.

Mărirea capacităţii de producţie la Ocna Mureş s-a făcut pe baza unui proiect complex elaborat la începutul anului 1952. Legat de creşterea capacităţii de producţie la carbonatul de sodiu brut, s-a realizat şi mărirea capacităţii la produsele principale — sodă calcinată şi sodă caustică, bicarbonat de sodiu rafinat şi farmaceutic, silicat de sodiu solid şi lichid, ionosil, clorură de calciu-păstrîndu-se un raport între produse, raport impus de consumul acestor sortimente în diferitele sectoare ale industriei, de necesarul de export, cît şi de nevoile oamenilor, în continuă dezvoltare. Dacă se urmăresc etapele de montare şi modernizare, se poate constata o modificare corespunzătoare a capacităţilor de producţie la utilajele cheie. Paralel cu lucrările de investiţii, s-au făcut importante lucrări de mică mecanizare care au adus importante economii prin reducerea preţului de cost, creşterea productivităţii muncii, reducerea numărului de muncitori.

În paralel, s-a construit la Govora o uzină modernă în vecinătatea zăcămintelor de sare de la Ocnele Mari cu o capacitate de 150 000 t/an produse sodice.

Pe plan mondial, se remarcă o creştere a producţiei de sodă calcinată şi caustică.

Tov. ing. I. Peteu şi ing. I. Bănăţeanu de la IPRAN au prezentat «Elemente de tehnică nouă în industria sodei, folosite în proiectele IPRAN». Sînt examinate instalaţiile şi utilajele care au suferit în ultimii ani transformări. Industria cunoaşte astăzi trei tipuri de cuptoare pentru arderea carbonatului de calciu ; cuptoare verticale, cuptoare orizontale rotative şi cuptoare în pat fluidizat. Fiecare din aceste trei tipuri prezintă avantaje şi dezavantaje.

Mai sînt arătate în referat utilaje pentru separarea bicarbonatului de sodiu, recuperarea amoniacului, densificarea sodei, caustificare, evaporare şi topire.

Ing. I. Enculescu — UPS-Govora, a vorbit despre «Arderea calcarului sub gabarit (40—80 mm) în cuptoare verticale».

I. Boitan, inginer-şef la UPS-Govora a vorbit despre «Dezvoltarea capacităţii de producţie a grupului de distilaţie». Randamentul fiecăruia dintre aparatele care intră în componenţa grupului de distilare trebuie să corespundă în cazul unui regim tehnologic normal cu randamentul real al grupului de distilare. De aceea, intensificarea funcţionării grupului de distilare are o importanţă industrială mare.

Ing. Alfred Giurea — IPRAN a prezentat referatul «Utilizarea tuburilor Venturii în industria sodei».

Ing. I. Ursu — UPSOM a prezentat un referat despre îmbunătăţirea calităţii sodei calcinate.

Ca urmare a complexului de măsuri aplicate, în momentul de faţă peste 90% din producţia de sodă calcinată, au următoarele caracteristici:

Na_2CO_3	99,2	—99,4%.
NaCl	0,3	— 0,4%.
Fe_2O_3	0,002	— 0,003%.
insolubil în apă ..	0,04	— 0,06%.

Ing. Lazăr I — UPS-Govora a prezentat referatul despre îmbunătăţirea calităţii sodei caustice.

În viitorii ani este de aşteptat ca soda caustică cu o concentraţie mai mică de 98% NaOH să fie scoasă aproape total de pe piaţă de concurentul ei — soda caustică electrolitică.

Pentru a obţine o sodă caustică corespunzătoare, s-au parcurs următoarele etape:
— documentare tehnică;
— cercetarea de laborator;
— proiectarea şi adoptarea modificării necesare la instalaţia de fabricaţie clasică a sodei caustice;
— probe tehnologice.

Ing. Lucia Lazăr — UPS-Govora şi ing. Mînăscurtă V. — UPSOM au prezentat cîte un referat despre fabricarea sodei grele prin procedeul chimic-monohidrat şi procedeul mecanic. Soda grea, carbonatul de sodiu tehnic, cu greutate volumetrică mare, cu granulele avînd diametru de 0,1—1 mm, a început să fie produsă pe scară industrială o dată cu construirea primelor fabrici de sodă calcinată care folosesc procedeul Leblanc. În prezent se utilizează pentru producerea sodei grele două procedee:

— procedeul «monohidrat»; este avantajos, comportînd o tehnologie simplă, iar produsul obţinut satisface necesităţile sub aspectul calităţii şi al preţului de cost;
— procedeul «mecanic» de vălţuire a sodei care constă în aglomerarea sodei ordinare la presiuni pînă la 140 kg/cm².

Soda grea cu granulaţie pînă la 1 mm se utilizează în industria sticlei (56% din totalul producţiei de sodă grea). Soda grea cu granule mai mari de 0,3 mm se utilizează în metalurgie ca fondant, în scopul obţinerii unei zguri de mare fluiditate.

Prin procedeul chimic soda grea se obține prin intermediul monohidratului carbonatului de sodiu care se aglomerează formînd bulgări, care după uscare-calcinare, rămîn sub formă de granule.

Obținerea sodei calcinate grele prin procedeul mecanic se bazează pe următoarele operații:

— alimentarea cu sodă ușoară;
— precomprimarea sodei ușoare;
— comprimarea sodei ușoare în presa cu valțuri la 120—140 atm;
— preconcasarea sodei grele;
— sortarea produsului grosier;
— concasarea fină;
— sortarea produsului după mărunțirea fină.

Procedeul mecanic are avantajul că instalația respectivă poate fi complet automatizată și mecanizată, necesitînd la supraveghere un număr minim de oameni.

Ing. E. Hopărtean a prezentat referatul « Clorura de amoniu, un produs de mare actualitate ».

Sînt arătate diferitele procedee de fabricare a clorurii de amoniu printre care și cel bazat pe fabricarea sodei amoniacale. Conform acestui procedeu, se extrage clorura de amoniu din leșia de filtru concentrată prin evaporare, prin cristalizare la 20°C.

Se poate obține clorura de amoniu din leșia de filtru prin răcirea acesteia cînd cristalizează.

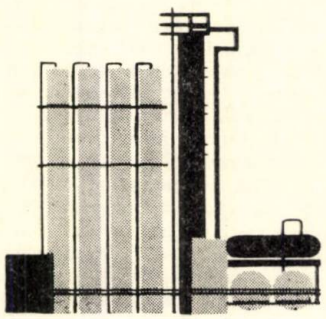
În încheiere, s-au tras unele concluzii și s-au făcut următoarele recomandări:

— îmbunătățirea continuă a calității produselor în vederea lărgirii posibilităților de export;
— intensificarea cercetării privind valorificarea subproduselor, în vederea obținerii de noi produse cu eficiență economică mărită, privind îmbunătățirea unor indici tehnologici;
— studierea în comun de către întreprinderi, institute de cercetare, proiectare, a posibilităților de eliminare a unor strangulări care mai există, ale creșterii productivității instalațiilor;
— studierea posibilităților de îmbunătățire a standardului de sodă pentru a-l aduce la nivelul actual al producției;
— stabilirea unui plan de lucru între laboratorul central de combatere a coroziunii și uzinele de sodă, pentru a cerceta metodele de combatere a coroziunii aparaturii și utilajului;
— studierea, în comun, cu uzina de prototipuri și reparații utilaj chimic, a metalelor și aliajelor noi pentru utilajele din industria sodei, în vederea măririi timpului de funcționare și reducerii opririlor;
— studierea, în colaborare cu sectorul metalurgic, a posibilităților de obținere a unei instalații de turnat centrifugal țevi necesare într-o cantitate foarte mare.

Se recomandă ca între cele două întreprinderi să se facă mai des, schimburi de experiență, organizate pe probleme cu interpretarea rezultatelor obținute și studierea posibilităților de aplicare a acestor rezultate.

Se propune ca în anul 1968 să aibă loc următoarea consfătuire la Govora.

ING. R. ACTARIAN



NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

RECENT S-A PUS LA PUNCT UN PROCEDEU PENTRU FABRICAREA CLORURII DE VINIL PRIN OXICLORURARE IN FAZĂ LICHIDĂ.

Pînă în prezent realizarea acestui procedeu pe scară industrială se făcea în fază de vapori, ceea ce implica investiții mari generate în special de dimensiunile reactoarelor.

Noul procedeu în fază lichidă, pus la punct recent într-un pilot, se bazează pe realizarea oxiclorurării prin cataliză omogenă, prin sistemul oxidoreducător Cu^{+}/Cu^{++}.

Reacțiile sînt următoarele:

$$C_2H_4 + 2CuCl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + 2CuCl$$

$$2CuCl + 2HCl + 1/2\,O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

ele avînd loc la 180°C și circa 15 atm în soluții apoase de clorură cuprică de 5—10 moli.

Dintre avantajele procedeului se pot cita conversii ridicate de transformare ale acidului clorhidric (99%), selectivitate ridicată (3 p.p.m. hexacloretan), recirculare fără purificare a acidului clorhidric rezultat la piroliza dicloretanului, controlul exact al temperaturii fără sistem special de răcire prin evaporarea apei din proces, posibilitatea alimentării cu clor și cu acid clorhidric în orice parte a reactorului, posibilitatea folosirii acidului clorhidric rezidual (soluții apoase) ca atare, așa cum rezultă din diverse clorurări organice. Etilena, acidul clorhidric, clorul și oxigenul se introduc în reactorul care conține soluția de $CuCl_2$—CuCl activată cu promotori. Dicloretanul și apa care părăsesc reactorul sînt răcite într-un turn de spălare cu apă prevăzut cu umplutură, la baza căruia se separă o fază apoasă și dicloretanul. Parte din faza apoasă este purjată în scopul menținerii constante a concentrației de catalizator și este recirculată în turnul de spălare și la intrare în reactor unde dizolvă acidul clorhidric provenit de la piroliza dicloretanului. Etilena care părăsește coloana de spălare este recirculată la reactor împreună cu etilena dizolvată în dicloretan.

Principalele consumuri specifice de materii prime sînt următoarele:

— etilenă,	0,298 kg/kg;
— HCl din afară,	0,404 kg/kg;
— HCl din cracarea dicloretanului,	0,372 kg/kg;
— oxigen	0,193 kg/kg.

Pentru o capacitate de 150 000 t/an dicloretan, costul de fabricație se ridică la 0,26 franci francezi/kg, etilena fiind considerată la un preț de cost de 0,44 franci francezi/kg. În cazul cînd acidul clorhidric rezidual se consideră fără preț, iar etilena la 0,35 franci francezi/kg, cazul instalațiilor de piroliză de mare capacitate, atunci prețul de cost al dicloretanului poate scădea la 0,16 franci francezi/kg.

O CREȘTERE IMPORTANTĂ DE CIRCA 10 ORI a marcat producția de alcooli grași C_{10} — C_{20} în U.R.S.S. în perioada 1959—1965 ca urmare a construcției unor instalații mari.

În ultimii ani, în afara metodei aplicate pînă în 1958, de hidroliză a grăsimii de cașalot, s-a trecut pe scară industrială la aplicarea altor metode ca de exemplu hidrogenarea grăsimii de cașalot, hidrogenarea esterilor metilici ai acizilor grași sintetici, oxidarea parafinelor și separarea alcoolilor din fracțiunea nesaponificabilă de la fabricarea acizilor grași sintetici. Ponderea diferitelor tehnologii în fabricarea alcoolilor grași este următoarea:

1. Hidroliza grăsimii de cașalot,	18%
2. Hidrogenarea grăsimii de cașalot,	10%
3. Hidrogenare esteri acizi grași,	43%
4. Oxidarea parafinelor,	15%
5. Separare din nesaponificabile,	14%
	100%

Metodele 1 și 2 duc la produse cu un grad înalt de puritate, cu un conținut de 60—70% alcooli primari nesaturați C_{16} — C_{18}. Metoda 3 permite obținerea alcoolilor primari saturați C_{10} — C_{18}.

Metodele 4 și 5 duc la amestecuri de alcooli primari și secundari.

Cea mai mare cantitate din alcoolii superiori se utilizează la fabricarea detergenților alchilsulfați (91,8% în 1964 și 93,7% în 1965).

Repartizarea consumului în anii 1964 și 1965 se prezintă după cum urmează:

Consumatori de alcooli C_{10} — C_{20}	1964	1965
	%	%
Alchilsulfați de sodiu	91,8	93,7
Paste DNS	4,9	3,0
Coloranți	2,0	2,0
Produse cosmetice	1,1	1,0
Produse farmaceutice	0,2	0,3

S-A REALIZAT RECENT UN NOU PROCEDEU PENTRU FABRICAREA DETERGENȚILOR BIODEGRADABILI, în mod continuu folosindu-se presiuni și temperaturi moderate.

Separarea normal parafinelor lineare se face pe bază de site moleculare (procedeul Molex) care prin dehidrogenare catalitică trec în α-olefine lineare. Prin folosirea unui agent de alchilare (HF) se produce alchilarea benzenului, care poate fi sulfonat în continuare. Se obține un randament global de circa 90% raportat la parafinele normale. Aplicarea acestui procedeu nu ridică probleme de coroziune.

IN SCOPUL REALIZĂRII UNEI FLEXIBILITĂȚI CIT MAI MARI în exploatare a instalațiilor de piroliză a fracțiunilor petroliere lichide, s-a trecut la realizarea pe scară industrială și la aplicarea unui nou procedeu denumit «triolefine». Acesta permite reducerea capacității de producție a subproduselor obținute la piroliză și în special a propilenei cu obținerea concomitentă a unei cantități sporite de etilenă.

El constă în disproporționarea catalitică a propilenei și butenei în etilenă și produse mai grele care pot fi recirculate la piroliză într-un reactor de construcție specială. Dintr-o analiză economică rezultă că procedeul este avantajos, în special în cazul instalațiilor existente, care duc la un preț de vînzare a etilenei favorabil, capacitățile de producție putînd fi majorate cu investiții relativ reduse, a unei instalații de disproporționare-separare.

Pentru ilustrare se redă următoarea tabelă comparativă:

	Piroliză		Piroliză și disproporționare	
	Randament față de benzină, %	C_2H_4, t/t	Randament față de benzină, %	C_2H_4, t/t
Materie primă				
Benzină		3,22		3,22
Produse				
Etilenă	31,1	1,00	43,6	1,40
Hidrogen	1,1	0,04	1,3	0,05
Metan	16,0	0,52	18,5	0,60
Propilenă	14,7	0,47	1,3	0,04
Propan	1,1	0,04	1,3	0,04
Butan-butene	6,4	0,20	3,8	0,12
Butadienă	3,8	0,12	4,4	0,14
Benzină	21,2	0,68	21,2	0,68
Combustibil lichid	4,6	0,15	4,6	0,15

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Cristale mixte de $SbAsO_5$ şi $(Sb,As)AsO_5$. O contribuţie la problema structurii pentoxidului de arsen. Prin încălzire hidrotermică la 300°C a amestecului de acid antimonic proaspăt preparat cu o soluţie de acid arsenic concentrat, s-a obţinut compusul $SbAsO_5$, izostructural cu As_2O_5. Variind condiţiile de lucru a putut fi izolat şi compusul $(Sb, As)AsO_5$. Existenţa acestor compuşi a permis să se tragă concluzia că în reţeaua cristalină a pentoxidului de arsen, As_2O_5, o jumătate din atomii de arsen sînt înconjuraţi octaedric cu atomi de oxigen, iar cealaltă jumătate — tetraedric.

Winkler, A., Z. Anorg. Allg. Chem., **350**, nr. 5–6, apr. 1967, p. 320–325.

Studiul termochimic al sistemului $NaF-AlF_3$. S-a studiat prin analiza termo-diferenţială şi prin analiza cristalografică la temperaturi ridicate sistemul $NaF-AlF_3$, care prezintă o deosebită importanţă pentru procesul tehnic de obţinere a aluminiului prin electroliza sărurilor topite. Sistemul este caracterizat prin existenţa a trei compuşi binari: criolita, Na_3AlF_6, care se topeşte congruent la $1\,009 \pm 1{,}5$°C, chiolita, $Na_5Al_3F_{14}$, cu temperatura peritectic de $737 \pm 1{,}5$°C, şi tetrafluoroaluminatul de sodiu, $NaAlF_4$, format prin reacţie peritectică la $710 \pm 1{,}5$°C şi care se descompune la 680°C în $Na_5Al_3F_{14}$ şi AlF_3. Au fost trasate diagramele sistemului.

Ginsberg, H. şi Wefers, K., Erzmetall, **20**, nr. 4, apr. 1967, p. 156–161.

Termochimia reacţiilor epoxizilor. Se măsoară efectele termice ale adiţiei apei şi acidului azotic la α-epoxizi (epiclorhidrina, epibromhidrina, oxidul de propilenă, glicidilmetileter, glicidilfenileter). Datele obţinute se compară cu cele ale altor reacţii ale α-epoxizilor (polimerizări, adiţii). După date de literatură, efectul termic variază între 18 şi 24 kcal/mol. Pe baza rezultatelor se calculează efectul termic al *o*-nitrării alcoolilor (2–4 kcal/mol).

Muşarov Z. A., Kaufman, I. G. şi Engels, S. G., J. Fiz. Him., **41**, nr. 4, apr. 1967, p. 858–863.

Determinarea constantelor de stabilitate prin echilibrul de membrană Donnan. Se propune o nouă metodă pentru determinarea constantelor de stabilitate ale complecşilor anorganici. Metoda constă în măsurarea distribuţiei cationului urmărit între o soluţie complexantă şi una necomplexantă, separate între ele printr-o membrană semipermeabilă. Constantele de stabilitate sînt calculate din această distribuţie şi din condiţia necesară pentru echilibrul de membrană Donnan.

Wallace, R. M., J. Phys. Chem., **71**, nr. 5, apr. 1967, p. 1 271–1 277.

Viteza de evaporare şi timpul de viaţă ale picăturilor de lichid în aer. Se presupune un model matematic simplu, bazat pe modelul celular al lichidelor, pentru calculul vitezei de evaporare a picăturilor de lichid în aer. Se arată că modelul celular modificat este adecvat pentru determinarea vitezei de evaporare, a temperaturii de saturaţie şi a timpului de viaţă a unui sistem monodispers de picături. Se indică metodele care ar permite să se ţină seama de influenţa polidispersităţii.

Josef, T. Z., J. Chem. Phys., **46**, nr. 6, mart. 1967, p. 2 064–2 070.

Echilibre lichid-vapori. Sistemul acetonă-alcool hexilic. Se determină echilibrul lichid-vapori pentru sistemul acetonă-alcool hexilic folosind aparatul Scatchard, la presiune totală 760 mm Hg. Rezultatele sînt corelate în mod satisfăcător prin ecuaţia Wohl-Margules.

Ramachandra, Rao P., Chiranjivi, C. şi Dasarao, C. J., J. Appl. Chem., **17**, nr. 4, apr. 1967, p. 118–119.

Spectrele de masă ale compuşilor organofosforici. II. Transpoziţii în carboalcoxialchilfosfonaţi

Nishiwaki, T., Tetrahedron, **23**, nr. 5, mai 1967, p. 2 181–2 187.

CINETICĂ

Aplicabilitatea metodei entalpimetrice cvasiadiabatice pentru studiul cineticii chimice. Se verifică aplicabilitatea unei metode de măsurare a vitezei unor reacţii relativ rapide ($t:^1/_2$ pînă la 2 s) prin măsurarea cu ajutorul termistoarelor a variaţiei temperaturii unui sistem de doi componenţi în condiţii cvasiadiabatice. Aparatura este simplă, sistemul nu necesită calibrare, reproductibilitatea este satisfăcătoare pentru reacţii de ordinul I şi II. Se studiază, pentru exemplificare, hidroliza alcalină a unor acetaţi de alchil.

Papoff, P., şi Zambonin, P. G., Talanta **14**, nr. 5, mai 1967, p. 581–590.

Cercetări cinetice asupra descompunerii peroxizilor de benzoil induse de trifenilmetil. Au fost sintetizaţi şapte peroxizi de benzoil substituiţi *m,m'*- şi *p,p'*-simetric, a căror descompunere cu trifenilmetil în dizolvanţi organici a fost urmărită prin scăderea absorbţiei trifenilmetilului la 15–33°C. Descompunerea este accelerată de substituenţi acceptori de electroni, precum şi de polaritatea dizolvantului aromatic. Aceste observaţii duc la presupunerea că cu cît peroxidul reacţionează mai electrofil, cu atît structura ionică contribuie mai mult la starea de tranziţie.

Puchiro, T., Kanoya, A., Hara, H., Nakahama, T., Omari, M. şi Komori, T., Bull. Soc. Chem. Japan, **40**, nr. 3, mart. 1967, p, 668–674.

Cinetica adiţiei alcoolilor la compuşi vinilici activaţi. Se determină constantele de viteză de ordinul II pentru reacţiile la 240°C ale unor alcooli (metanol şi propanol în prezenţă de alcoxizi) la compuşi vinilici activaţi (vinilcetone, vinilsulfone, nitrili vinilici vinilsulfonamide, acrilamide, fosfine) conţinînd grupe puternic atrăgătoare de electroni. Viteza de reacţie creşte în ordinea $CONHR < CONH_2CONR_2 < CO_2R < SO_2NR_2 < CN < SO_2R < COR < PR_3^+$ (R = alchil).

Ring, R. N., Tesoro, G. C. şi Moore, D. R., J. Org. Chem. **32**, nr. 4, apr. 1967, p. 1 091–1 094.

Viteza de adiţie a radicalului metil la olefine în fază gazoasă. Se descrie o tehnică relativ simplă care permite determinarea vitezei de reacţie a radicalului CH_3 cu olefine în faza gazoasă la temperaturi de 80, 130 şi 180°C. Metoda se bazează pe urmărirea scăderii concentraţiei în metan, presupunînd că radicalul CH_3 se găseşte angrenat în două reacţii competitive:

$$CH_3 + \text{olef.} \rightarrow CH_4 + R'$$
$$CH_3 + \text{olef.} \rightarrow R''$$

Se determină constantele de viteză, factorii preexponenţiali şi energiile de activare pentru reacţiile de adiţie a radicalului la: etilenă, propenă, butenă-1, butenă-2-*cis*, butenă-2-*trans* izobutenă, trimetiletilenă, tetrametiletilenă şi 1,3-butadienă.

Cvetanovic, R. T. şi Irwin, R. S., J. Chem. Phys., **46**, nr. 5, mart. 1967, p. 1 694–1 702.

Cinetica transferului acidului carboxilic între apă şi tetraclorură de carbon în prezenţa compuşilor alcoolici. S-a determinat transferul de fază pentru acizii acetic şi propionic din soluţie apoasă în tetraclorură de carbon picături, în prezenţa în fază apoasă a etanolului, propanolului şi butanolului şi în faza organică a hexanolului, octanolului, dodecanolului şi octadecanolului. Curbele obţinute arată că

transferul acizilor în faza organică este accelerat de prezența alcoolilor și că acest efect crește cu lungimea radicalilor alcoolilor adăugați fazei apoase. S-a stabilit o formulă de calcul pentru viteza transferului de fază.

Nitsch, W. și Holzer, H., Tenside, 4, nr. 4, apr. 1967, p. 97–103.

Cinetica și mecanismul sintezei 2-butin-1,4-diolului

Svidcenko, V. F., Kin. i Kataliz, 8, nr. 2, mart.-apr. 1967, p. 362–370.

Cinetica și mecanismul transformărilor hidrocarburilor simple în descărcări obscure la presiune redusă. III. Transformarea etanului

Borisova, E. N. și Eremin, E. N., J. Fiz. Him. 41, nr. 4, apr. 1967, p. 757–763.

Cinetica unor reacții de oxidoreducere care includ Ag (II)

Huchital, D. H., Sutin, N. și Warnqvist, J. Inorg. Nucl. Chem., 6, nr. 4, apr. 1967, p. 838–840.

CATALIZĂ

Ciclotrimerizarea butadienei pe sistemul catalitic $C_6H_6 \cdot TiCl_2 \cdot Al_2Cl_6 + R_2AlR'$. Sistemul catalitic $C_6H_6 \cdot TiCl_2 \cdot Al_2Cl_6 + R_2AlR$ (R = alchil, R' = alchil, halogen, hidrogen) ciclotrimerizează butadiena la 50–70°C, cu randamente pînă la 90%, în ciclododecatrienă. Se stabilesc condițiile optime (dizolvant, raport de componente ale catalizatorului, temperatură etc.), desfășurarea reacției (stabilitatea catalizatorului, dimerizarea paralelă).

Ahmedov, V. M. și Zaharkin, L. I., Kin. i Kataliz, 8, nr 2, mart.-apr. 1967, p. 331–334.

Sistemele catalitice acetilacetonat de Cr (III)-trietilaluminiu și acetilacetonat de V (III)-monoclorură de dietilaluminiu în reacțiile de aromatizare a hidrocarburilor acetilenice. În cadrul cercetărilor efectuate asupra folosirii catalizatorilor Ziegler-Natta la reacția de aromatizare a hidrocarburilor acetilenice, s-a examinat activitatea sistemului $AlEt_3/Cr(acac)_3$ și $AlEt_3Cl/V(acac)_3$ asupra sintezei de triizopropil și trifenilbenzeni, pornind de la izopropilacetilenă, respectiv fenilacetilene. S-a observat că randamentul în produse ciclice (1,2,4- și 1,3,5-trifenilbenzen și 1,2,4- și 1,3,4-triizopropilbenzen) este funcție de raportul Al/metalul catalizatorului. Cele mai bune randamente se obțin la temperaturi ridicate și durate de reacție de cîteva ore. Nu s-a observat formarea de polimeri liniari.

Sartori, G., Furlani, A. și Variali, G., Chim. Ind. (Milano) 49, nr. 4, apr. 1967, p. 357–361.

Studii asupra radicalilor liberi în timpul polimerizării în fază lichidă și determinarea constantelor lor de reacție cu ajutorul rezonanței electrice de spin

Fischer, H., Chim. Ind., (London), 97, nr. 9, mai 1967, p. 1 325–1 329.

Hidrocondensarea catalitică a oxidului de carbon cu olefine și hidropolimerizarea lor sub acțiunea oxidului de carbon și hidrogenului. 44. Reducerea oxidului de carbon la hidropolimerizarea etilenei. Se descriu condițiile în care catalizatorul de cobalt pe argilă nu mai reduce oxidul de carbon în cursul reacției de hidropolimerizare a etilenei. La 190°C și presiune atmosferică, amestecul oxid de carbon-etilenă-hidrogen dă randamente de 28–45% masice în hidrocarburi lichide (C_5 și superioare) și 40–60% masice în hidrocarburi gazoase (C_3 și superioare). Reacția de hidropolimerizare decurge doar în prezența oxidului de carbon, deși ultimul nu intră practic în reacție.

Brșov, N. I., Eidus, I. T. și Guseva, I. V., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 4, apr. 1967, p. 772.

PROCESE ȘI APARATE

Schimb de căldură în amestecătoare cu coloană. I. Coeficienți de transport de căldură și saltul termic de intrare. A fost efectuat un studiu, în termeni de analiză dimensională, asupra problemei schimbului de căldură în amestecătoare cu coloană cu manta izotermică, care a dus la o definiție corectă a coeficientului de transport de căldură pentru acest tip de aparatură. A fost stabilită o corelație pentru saltul termic de intrare și s-a determinat o zonă critică unde fenomenele de convecție naturală se manifestă în prima etapă. Experiențele efectuate au arătat că pentru sistemul examinat există o slabă dependență a numărului lui Nusselt de numărul lui Reynolds rotațional.

Lelli, U. și Gatta, A., Ing. Chim. Ital,, 3, nr. 4, apr. 1967, p. 65–73.

Efectul amestecării axiale asupra transferului de masă în coloanele de extracție. Se studiază efectul amestecării axiale asupra transferului de masă în coloanele de extracție cu umplutură și în coloanele cu stropire, constatîndu-se că neluarea în considerație a acestui efect în proiectarea unor astfel de coloane duce la supradimensionarea acestora. Deși din cercetările efectuate rezultă că nu în toate cazurile este posibilă determinarea coeficientului de dispersie, în cazurile uzuale acest coeficient poate fi determinat pe modele. Rezultatele obținute sînt reproductibile pe scară mare, dacă procesul de difuziune radială pe modele este suficient de mare ca să compenseze efectele de canalizare, precum și cele de neomogenități locale.

Li, N. N. și Ziegler, E. N., Ind. Eng. Chem., 59 nr. 3, mart. 1967, p. 30–36.

Separarea benzenului cu zeoliți sintetici din amestecuri de hidrocarburi. Zeoliții sintetici de tipul NaX și CaX au o activitate dinamică și o selectivitate ridicată față de benzen, atît la adsorbția din faza lichidă cît și la cea din faza gazoasă. În cazul măririi vitezei materiei prime, activitatea dinamică a zeoliților se reduce. În condiții egale, zeoliții NaX au o activitate dinamică mai mare decît zeoliții CaX. Prin mărirea concentrației benzenului în limitele 4–20% vol. în produsul tratat, la înălțime constantă a stratului, se produce o reducere a activității dinamice a zeoliților NaX. Prin desorbția benzenului din zeoliți NaX la 300°C, în vid de 730 mm Hg, timp de 3 ore, acești zeoliți pot fi utilizați de mai multe ori.

Fomînîh, L. F., Samoilov, N. A., Stekolșcikov, M. N. și Komlev, G. K., Him. Tehnol. Topliv i Masel, 12, nr. 4, apr. 1967, p. 8–10.

Un aparat modern pentru determinarea conținutului în hidrogen al aluminiului topit: «Alu-Schmelzester». Se descrie un aparat automat pentru dozarea hidrogenului în aluminiu topit. Funcționarea aparatului se bazează pe măsurarea foarte precisă a presiunii hidrogenului degajat din topitură, în funcție de temperatură. Se dau formula de calcul și schemele constructivă și electrică ale aparatului. Eroarea determinărilor nu trece de $\pm 0{,}02$ cm³ H_2/100 g Al.

Heckler, M., Aluminium, 43, nr. 4, apr. 1967, p. 239–244.

Aparat înregistrator pentru cercetarea dilatometrică a vitezei de polimerizare. A fost elaborată o metodă dilatometrică de înregistrare a curbelor de polimerizare, bazată pe transmiterea într-o capilară cu ajutorul mercurului a contracției volumare a monomerului. În capilară se găsește o sîrmă de platină, a cărei rezistență electrică (variabilă în funcție de gradul de înfundare în mercur) se măsoară. Instalația, de mare sensibilitate, este indicată în special pentru determinarea unor variații mici (pînă la 10^{-4}% conversie) și de lungă durată a polimerizării.
Se dau schemele aparatului.

Zikmund, L. și Ruzicka, Z., Chem. Listy, 61, nr. 4, apr. 1967, p. 526–532.

Optimizarea coloanelor de extracție în contracurent. Efectul separator al coloanelor de distribuție poate fi îmbunătățit prin modificarea raporturilor volumare dintre faza ușoară și faza grea și prin variația poziției alimentării. Se obțin o serie de ecuații, pe baza diagramelor efectivului de separație pentru coeficienții de distribuție cei mai frecvenți.

Ditter, W. și Luck, W., Chem. Ing. Tech., 39, nr. 8, apr. 1967, p. 471–476.

Proprietățile de schimbători de ioni ale zeoliților

Sherry, H. S. și Walton, H. F., J. Phys. Chem., 71, nr. 5, apr., 1967, p. 1 457–1 465.

Metodă simplificată pentru calcularea reactorului–serpentină pentru piroliza fracțiunilor lichide în cuptor tubular

Masalskii, K. E., Barabanov, N. L. și Godik, V. M., Him. Tehnol. Topliv i Masel, 12, nr. 3, mart. 1967, p. 45–48.

COROZIUNE ŞI PROTECŢIA ANTICOROZIVĂ

Oţelurile speciale — materiale-cheie în industria îngrăşămintelor. Cercetările recente, precum şi practica industrială au arătat că oţelurile speciale rezistă la coroziunea produselor chimice pentru agricultură — îngrăşăminte şi pesticide — mai bine decît toate celelalte metale obişnuite. Acestea sînt folosite atît în fabricaţie cît şi la manipularea, transportul şi folosirea îngrăşămintelor. Dintre oţelurile speciale, tipul 304 (AISI) şi 316 (AISI) sînt cele mai rezistente la coroziune, cu 25% mai mult decît aluminiul 5052-H_{32}. Primul oţel, conţinînd 18% crom şi 8% nichel, are o rezistenţă mare faţă de soluţiile cu azot, îngrăşămintele complexe lichide şi multe pesticide. Cel de-al doilea oţel face parte din aceeaşi grupă, dar are în plus 2—3% molibden, ceea ce-i măreşte mult rezistenţa faţă de acidul fosforic şi unele pesticide.
Practica a arătat că timpul de folosire a acestor oţeluri este cel puţin 20 ani.

Shaffer, T. F. şi Johnson, L. R., Agr. Chem., **22**, nr. 3, mart. 1967, p. 26—28.

Studierea unor inhibitori de coroziune, solubili în hidrocarburi, pentru sistemul soluţii apoase acide-hidrocarburi. În sistemul apă-benzină sau petrol lampant, saturarea apei cu bioxid de carbon măreşte viteza de coroziune a oţelului nealiat. Pentru protecţia contra coroziunii aparatelor de condensare s-au utilizat inhibitori, cum sînt hidrocarburi sulfonate, sub formă de unsoare de protecţie, care în cantitate de 100 mg/l reduc coroziunea cu 98% la temperatură de 80°C. Alţi inhibitori care au dat rezultate bune au fost săruri de calciu şi bariu obţinute din gudroane acide, petrolatum oxidat cu cifră de saponificare de 97,4 şi sulfaţi de di- şi trietanolamină ai unor alcooli graşi primari (cu 12—14 atomi de carbon).

Zeinalov, S. D., Azerb. Neft. Hoz., **46**, nr. 4, apr. 1967, p. 39—42.

Influenţa tratamentelor suprafeţei asupra rezistenţei la coroziune a oţelurilor aliate cu Cr

Backer, L. şi Herzog, E., Corrosion, **15**, nr. 3, apr.-mai, 1967, p. 117—125.

CHIMIE ANORGANICĂ

Separarea ionilor de iod şi a iodului elementar cu clorura de argint pe silicagel. S-au preparat schimbători de ioni pe bază de silicagel, impregnat cu clorură de argint, în vederea separării ionilor de iod şi a iodului elementar. Trecînd prin coloană soluţii care conţineau ioni de iod, acestea au reacţionat cantitativ, dînd iodură de argint, în timp ce soluţiile cu iod elementar au dat un compus negru, cu formula $AgJ.J_2$. Separarea iodului şi regenerarea clorurii de argint pe silicagel s-au făcut prin oxidare cu o soluţie de hipoclorit, urmată de reducerea iodatului format pînă la iod şi extracţia acestuia.

Lieser, K. H., Hild, W., Z. Anorg. Allg. Chem., **350**, nr. 5—6, apr. 1967, p. 237—245.

Modificările proprietăţilor secundare ale oxidului de zinc în procesul tratamentului mecanic. Au fost studiate modificările proprietăţilor secundare ale oxidului de zinc după tratamentul mecanic, în legătură cu suprafaţa specifică Blaine, volumul de sedimentare în benzen şi apă şi distribuţia mărimii particulelor; aceste modificări sînt periodice cu timpul de tratament. Ele sînt caracteristice stării de asociaţie a particulelor şi pot fi interpretate ca modificări ale conţinutului de energie totală a solidului.

Takahashi, H. şi Tsutsumi, K., Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, nr. 3, mart. 1967, p. 542—545.

Studiul reacţiei de precipitare a hidroxiazotaţilor de zinc cu amoniac. S-a cercetat reacţia de precipitare a hidroxiazotaţilor de zinc în sistemul $Zn(NO_3)_2$-NH_3-H_2O la temperatura de 18—20°C, stabilindu-se că reacţia decurge în două faze. În prima etapă, pînă la valoarea $N = 2$, [în care N = raport molar NH_3: $Zn(NO_3)_2$] are loc precipitarea zincului ca hidroxiazotat, iar în faza a doua, la valori $N > 2$, are loc solubilizarea precipitatelor formate. Din soluţii care conţin 0,1 mol/l azotat de zinc, la valori $N \geqslant 2$, precipită concomitent hidroxiazotatul şi hidroxidul de zinc, iar în soluţii cu concentraţia de 0,025 mol/l azotat de zinc, independent de valoarea lui N, are loc formarea de hidroxid de zinc.

Kirakosian, A. K. şi Levina, V. R., J. Neorg. Him., **12**, nr. 4, apr. 1967, p. 893—899.

Organosilicaţii. A fost obţinută o nouă clasă de materiale termostabile — organosilicaţii — formaţi prin reacţia dintre compuşi organici sau organo metalici cu silicaţii sau oxizii în starea de dispersie fină. Se descriu metodele pentru sinteza unor compuşi de acest fel şi se caracterizează aceşti compuşi, indicîndu-se domeniile posibile de utilizare.

Toropov, N. A., Haritonov, N. P. şi Krotikov, V. A., Neorg. Materiali, **3**, nr. 4, apr. 1967, p. 603—608.

Reacţia hidrogenului cu protoxidul de nichel. La temperaturi pînă la 400°C, reacţia dintre NiO cu hidrogen uscat are o perioadă de inducţie. La temperaturi de 500°C şi superioare acesteia, perioada de inducţie scade brusc şi practic chiar dispare, iar viteza procesului creşte mult. Prin adăugarea vaporilor de apă la hidrogen, în proporţie de 2:1, se obţine o creştere a duratei perioadei de inducţie şi încetinirea procesului la temperaturi între 200 şi 400°C. Prin ridicarea temperaturii, acţiunea de frînare a vaporilor de apă se reduce, şi de la 500°C practic nu mai are efect asupra vitezei procesului. Viteza de reacţie creşte o dată cu mărirea vitezei de introducere a vaporilor de apă şi la 40—60 l/h la 1 g NiO ajunge să fie maximă. Din datele experimentale, rezultă că energia de activare a avut o valoare determinată egală cu 26 kcal/mol.

Rojdestvenskii, V. P., Volghina, L. M. şi Strokova, T. P., J. Prikl. Him., **40**, nr. 4, apr. 1967, p. 705—711.

Purificarea şi separarea sărurilor anorganice prin cristalizare pe coloană şi topire zonară (sistemul $FNO_3/NaNO_3$). Amestecurile în care diverşii componenţi se găsesc, unul faţă de celălalt, în concentraţii mari, se pot separa, în coloane de cristalizare, în component pur şi amestec avînd punct de topire minim. Separarea este mai bună decît aceea obţinută prin topire zonară, la zece treceri. Atunci cînd apare un amestec cu un component în concentraţie redusă, purificarea avansată se obţine mai eficace prin topire zonară.

Ammon, R., Chem. Ing. Tech., **39**, nr. 7, apr. 1967, p. 428—432.

Reactivitatea varului şi a oxizilor înrudiţi. XVII. Sulfatarea varului cu sulfaţi de magneziu şi aluminiu

Glasson, D. R. şi O'Neill, P., J. Appl. Chem., **17**, nr. 4, apr. 1967, p. 96—101.

Importanţa complecşilor platinici pentru chimia coordinativă

Grinberg, A. A., J. Neorg. Him., **12**, nr. 4, apr. 1967, p. 842—850.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Recuperarea potasiului din săruri în India. Se prezintă procedeul de recuperare a sărurilor de potasiu dintr-un amestec conţinînd 18—20% clorură de potasiu, clorură de sodiu, clorură de magneziu şi sulfat de magneziu, şi anume: recuperarea clorurii de potasiu prin extracţie la cald, recuperarea clorurii de potasiu prin desulfatare cu soluţii reziduale de clorură de calciu rezultate de la fabricarea carbonatului de sodiu, recuperarea sulfatului dublu de potasiu şi magneziu din sărurile provenite prin evaporarea apei de mare, recuperarea singenitei (sulfat dublu de potasiu şi calciu), precum şi recuperarea alaunului de potasiu. Se dau indicaţii asupra tehnologiei de separare aplicate şi asupra randamentelor obţinute.

Datar, D. S., [Phosph. Potassium, nr. 28, mart.-apr. 1967, p. 35—37.

Obţinerea monoxidului de titan la scară industrială. Monoxidul de titan, TiO, s-a obţinut prin reducerea bioxidului de titan cu oxid de carbon, într-un cuptor cu funcţionare continuă, la temperaturi de 1 350, 1 550 şi 1 750°C, în atmosferă de hidrogen. Materialele obţinute aveau compoziţia moleculară cuprinsă între $TiO_{0,94}$ şi $TiO_{1,25}$ şi erau cristalizate în sistemul cubic. Probele obţinute la temperaturi mai ridicate au un conţinut mai scăzut în oxigen. Prin presare şi sinterizare s-au obţinut piese compacte de TiO, utilizabile în electrotehnică.

Dufnek, V. şi Brožek, V., Chem. Průmysl, **17/42** nr. 4, apr. 1967, p. 185—188.

Oxidarea fotochimică a ionilor clor în acid azotic. S-a cercetat influenţa luminii asupra vitezei de oxidare a ionilor clor în acidul azotic concentrat, obţinut prin absorbţia oxizilor de azot din gazele reziduale rezultate în procesul de oxidare a *p*-xilenului cu acid azotic. Din compararea desfăşurării procesului în diferite condiţii, cu folosirea

acidului azotic tehnic şi a acidului secundar rezultat din reacţii organice de sinteză, s-a ajuns la concluzia că oxidarea fotochimică poate fi folosită în mod eficace în condiţii industriale.

Fraczek, K. şi Polaczek, J., Przem. Chem., **46**, nr. 4, apr. 1967, p. 197–199.

Obţinerea fierului din carbonil în pat fluidizat. Fierul metalic poate fi obţinut prin disocierea termică a carbonilului de fier. Se descrie o instalaţie-pilot construită pentru studiul procesului de extragere a fierului din minerale, proces care constă în carbonilarea mineralului în prealabil redus şi disocierea termică a pentacarbonilului de fier. Operaţiile au fost efectuate în pat fluidizat. În cercetările efectuate s-a dat o deosebită atenţie laturii tehnico-economice a problemei: dificultăţi tehnologice legate de complexitatea instalaţiei şi presiunilor ridicate de lucru, calitatea produsului, preţul lui de cost pe scară industrială etc.

Dufour-Berte, C. şi Pasero, E., Chim. Ind. (Milano), **49**, nr. 4, apr. 1967, p. 347–354.

Problemele legate de pierderile de platină în industria acidului azotic

Sikora, H. şi Blasiak, E., Przem. Chem., **46**, nr. 4, apr. 1967, p. 199–200.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Utilizarea raţională a căldurii în fabricarea aluminei prin procedeul Bayer. A fost pusă la punct o metodă pentru compararea cantitativă a schemelor de regenerare a căldurii folosite în fabricarea aluminei prin procedeul Bayer şi s-au dedus ecuaţiile pentru calcularea numărului de trepte de separare a pulpei din autoclave, a gradului de regenerare a căldurii la leşierea în autoclave, a concentraţiei pulpei după autoevaporare. Din considerente termoenergetice şi tehnologice, s-a dovedit ca fiind cea mai indicată pentru procedeul Bayer schema de recuperare a căldurii bazată pe separarea în mai multe trepte, asociată cu utilizarea leşierii la temperaturi ridicate.

Malţ, N. S. şi Berstein, V. A., Ţvetn. Metalli, **40**, nr. 4, apr. 1967, p. 57–62.

Progrese în obţinerea aliajelor de aluminiu cu o mare rezistenţă mecanică în formă sudată

Brenner, P., Aluminium, **43**, nr. 4, apr. 1967, p. 225–238.

Extracţia zirconiului şi a hafniului cu tributilfosfat din soluţii formate dintr-un amestec de acid azotic şi acid cloric. S-a cercetat extracţia zirconuilui şi hafniului cu tributilfosfat din amestecurile de acid azotic şi acid cloric, în funcţie de concentraţiile celor doi acizi şi la o forţă ionică constantă, stabilindu-se valorile coeficienţilor de repartiţie şi, în consecinţă, condiţiile practice optime pentru efectuarea extracţiei.

Korovin, S. S., Lebedeva, E. N., Rozen, A. M., Reznik, A. M., Markesina, A. V. şi Solomahina, V. N., J. Neorg. Him., **12**, nr. 4, apr. 1967, p. 1 006–1 018.

Tratarea concentratelor de scheelit cu acid azotic în moară cu bile încălzite

Meerson, G. A. şi Mihailova, V. G., Ţvetn. Metalli, **40**, nr. 4, apr. 1967, p. 69–72.

SUBSTANŢE PURE—SEMICONDUCTOARE

Creşterea cristalelor arsenofosfurii de galiu din fază gazoasă. Prin reacţia dintre vaporii de arsen şi fosfor cu monoxid de galiu în faza gazoasă au fost obţinute cristale aciculare de arsenofosfură de galiu, GaP_xAs_{1-x}, cu o lungime pînă la 80 mm. Prin aplicarea procedeului de sinteză elaborat s-au obţinut cele mai ridicate viteze liniare şi volumare de creştere a monocristalelor de GaP_xAs_{1-x} (viteza liniară de circa 1,3 mm/min şi viteza volumară de circa 0,02 cm²/min) faţă de toate celelalte procedee cunoscute de creştere a monocristalelor în acest sistem.

Lişina, A. V., Maslov, N. V. şi Saharov, B. A., Neorg. Materiali, **3**, nr. 4, apr. 1967, p. 609–612.

Obţinerea monocristalelor de soluţie solidă telur-seleniu şi studiul proprietăţilor lor electrice. Au fost crescute monocristale de telur şi de soluţie solidă telur-seleniu, cu un conţinut pînă la 4,87% masice seleniu. S-a stabilit că mobilitatea sarcinilor electrice şi conductibilitatea electrică a soluţiilor solide telur-seleniu, în funcţie de conţinutul în seleniu, au un caracter complex. La un conţinut de seleniu de 2,84% masice, mobilitatea sarcinilor electrice atinge 10 000 cm²/V.s (comparativ cu cea a telurului pur, de 7 000 cm²/V.s).

Darjanov, H., Şahtahtutinski, M. G., Taghirov, V. I, şi Kuliev, A. A., Neorg. Materiali, **3**, nr. 4, apr. 1967, p. 613–616,

ELECTROCHIMIE

Depunerea electrolitică a pulberii de zinc din soluţiile de zincat. A fost elaborat un procedeu de obţinere electrolitică a pulberilor de zinc necesare pentru fabricarea plăcilor negative a acumulatoarelor alcaline, stabilindu-se următorii parametri optimi de electroliză: electrolit — soluţie de zincat de sodiu saturată cu zinc, cu alcalinitate iniţială de 250 g/dm³; densitatea de curent catodică 2 000 A/m²; temperatura 50°C; desprinderea depunerii catodice la intervale de 10—60 min.

Fulman, N. I., Galikeeva, K. R. şi Iacobi, N. I., Ţvetn. Metalli, **40**, nr. 4, apr. 1967, p. 33–37.

Influenţa sulfaţilor asupra procesului electrolitic de obţinere a sodiului din clorură de sodiu topită cu catod de plumb lichid. La electroliza clorurii de sodiu cu catod de plumb topit prezenţa unor impurităţi sub formă de sulfaţi în topitură duce la reducerea randamentului de sodă raportată curentul electric. Reducerea randamentului menţionat este condiţionată de reacţia chimică dintre ionii SO_4^{2-} cu sodiul, iar ionii S^{2-} care se formează se oxidează din nou cu oxigenul din aer, dînd ioni sulfat. În absenţa oxigenului din atmosfera de clor, ionii S^{2-} se oxidează, probabil, pînă la sulf elementar care, dizolvîndu-se în electrolit, reacţionează cu sodiul, formînd din nou ioni de sulfură. În cazul unui conţinut sub 1% masice de ioni SO_4^{2-} în topitură, aceşti ioni nu se descarcă la anodul de grafit. La o concentraţie mai mare, ionii SO_4^{2-} participă la procesul care are loc la anod.

Lvovici, F. I., Zaretkii, S. A. şi Maracevskii, A. G. J. Prikl. Him., **40**, nr. 4, apr. 1967, p. 828–832.

Electrod de comparaţie cu hidrogen în carbonaţi în stare topită

Lvov, A. L., Makarov, O. E. şi Ilin, B. M., J. Prikl. Him., **40**, nr. 4, apr. 1967, p. 917–919.

RADIOCHIMIE

Sinteza halogenurilor de 1-deuterioalchil din săruri ciclice de S-alchilsulfoniu şi apă grea. Halogenurile de alchilsulfoniu (obţinute din sulfuri ciclice şi bromuri de alchil sau din picraţii sulfurilor şi hidracizii în soluţie acetonică) schimbă hidrogen cu deuteriu în apă grea conţinînd 0,04 mol/mol NaOD. Sărurile cristaline deuterate, izolate cu randament de 90%, se încălzesc la 160–170°C, dînd halogenuri de alchil 1-deuterate cu randament cantitativ.

Dorn, H., Angew. Chem. (Internat. Edit.), **6**, nr. 4, apr. 1967, p. 371.

Folosirea izotopilor radioactivi în analiza chimică cantitativă. Metoda separării în funcţie de concentraţie

Kyrš, M. şi Rais, J., Chem. Listy, **91**, nr. 4, apr. 1967, p. 440–450.

INGRĂŞĂMINTE

Stabilizarea azotatului de amoniu granulat. Au fost efectuate studii privind aglomerarea azotatului de amoniu granulat ca urmare a expansiunii de volum a cristalelor de azotat de amoniu la temperatura de 32°C, care duce la o fărîmiţare a cristalelor, urmată de absorbţia de apă şi

de aglomerarea lor. Cercetările făcute folosind ca aditivi săruri de potasiu sau de magneziu nu au dat rezultate bune datorită creşterii higroscopicităţii azotatului de amoniu astfel tratat. Ca urmare, s-a cercetat stabilizarea azotatului de amoniu cu agenţi de germinare care, intervenind ca impurităţi în procesul de cristalizare a azotatului de amoniu, duc la formarea unor cristale fine care nu mai prezintă fenomenul expansiunii de volum. Azotatul de amoniu astfel stabilizat are un conţinut de 34,5% N şi o higroscopicitate asemănătoare cu cel nestabilizat.

Russo, J. V., Nitrogen, nr. 46, mart-apr. 1967, p. 33–37.

Uree–fosfat monocalcic, un component al îngrăşămintelor mixte. Ureea reacţionează cu fosfatul monocalcic, $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$, din superfosfatul concentrat, cu formarea sării mixte $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$. Produsul este stabil şi nehigroscopic, dar apa de hidratare eliberată din reacţie formează o soluţie vîscoasă care face amestecul umed. S-a studiat regiunea în sistemul $CaO-P_2O_5-CO(NH_2)_2-H_2O$ în care sarea dublă este stabilă şi s-au determinat proprietăţile cristalografice ale acesteia.

Frazier, W. A., Lehr, R. J. şi Smith, P. J., J. Agr. Food. Chem. **15**, nr. 2, mart.-apr. 1967, p. 345–348.

Obţinerea de îngrăşăminte cu azot şi fosfor (nitrofosfaţi) cu ajutorul acidului azotic în locul acidului sulfuric şi acidului fosforic

Banthien, H., Allg. Prakt. Chem., **18**, nr. 4, apr. 1967, p. 104–106.

Acţiunea diamofosului asupra recoltelor de culturi agricole. Au fost efectuate încercări de aplicare locală a diamofosului în comparaţie cu superfosfat granulat şi cu amestec de îngrăşăminte unilaterale constituite din azotat de amoniu şi superfosfat simplu. Rezultatele obţinute au arătat că diamofosul, care este un îngrăşămînt fosfoazotos de mare concentraţie, prezintă interes nu numai datorită economiei pe care o aduce prin reducerea cheltuielilor pentru transport, depozitare şi aplicare, ci prin faptul că la o serie de soluri şi culturi utilizarea sa este mai eficientă din punct de vedere agronomic în comparaţie cu aplicarea îngrăşămintelor minerale unilaterale cu concentraţie redusă.

Kondratiev, I. G. şi Melnik, L. V., Agrohim., **4**, nr. 4, apr. 1967, p. 22–26.

Utilizarea molibdatului de amoniu pentru creşterea portaltoilor de meri. În urma unor încercări efectuate s-a constatat că umectarea unor seminţe de meri din soiurile Antonovka obişnuit, Anis şi Sanin de China cu soluţii apoase de molibdat de amoniu de 0,01, 0,02 şi 0,03%, înainte de semănare, îmbunătăţeşte creşterea şi dezvoltarea puieţilor şi măreşte într-o măsură însemnată înmugurirea. Astfel, prin umectarea cu soluţie de 0,01% molibdat de amoniu a seminţelor din soiul Anis s-a obţinut un randament de portaltoi de 135% faţă de proba-martor, iar celelalte la concentraţia de 0,02% au dat o sporire cu 122–124% faţă de martor

Kolontaev, V. M. Him. v. Selsk. Hoz., 5, nr. 4, apr. 1967, p. 14–15.

Influenţa microelementelor asupra recoltelor şi calităţii cartofilor. Au fost făcute experienţe de cîmp pentru studierea influenţei borului, a molibdenului şi a cuprului asupra recoltelor şi calităţii cartofilor. Au fost comparate diferite metode de aplicare a microelementelor. Pe baza rezultatelor obţinute timp de doi ani s-a constatat că în solurile derno-podzolice, unde au fost efectuate încercările, aplicarea borului, a molibdenului şi a cuprului a mărit recoltele de cartofi. Totodată şi calitatea acestora a fost îmbunătăţită prin mărirea conţinutului de amidon şi acid ascorbic în tubercule. De asemenea au fost observate oarecare avantaje ale îngrăşării faziale extraradiculare faţă de tratarea tuberculilor înainte de semănare.

Minina, E. I., Agrohim., **4**, nr. 4, apr. 1967, p. 91–94.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacţiile în fază gazoasă ale sulfului cu aminele şi compuşii înrudiţi: o nouă sinteză a tiazolilor. La 500°C, sulful reacţionează cu aminele cu dehidrogenare, dînd imine care dau ulterior tiazoli. Se descrie obţinerea 2-metiltiazolului din dietilamină (randament 37,2%), precum şi a unor tiazoli din imine (tiazol din etiliden-metilamină, randament 28,5%; 2-metiltiazol din etiliden-etilamină, randament 57%; 4-metiltiazol din izopropiliden-metilamină, randament 39,5%; 5-metiltiazol din *n*-propiliden-metilamină, randament 13,4%). S-a mai identificat acetonitril, propionitril. Tioamidele, în condiţii similare, dau randamente scăzute în tiazoli.

Colebourne, N., Foster, R. G. şi Robson E., J. Chem. Soc. C, nr. 8, apr. 1967, p. 685–688.

Hidrogenarea ionică a legăturii etilenice şi a dublei legături a grupei carbonilice. Olefinele dublu substituite la carbonul etilenic sînt hidrogenate selectiv la temperatură obişnuită sub acţiunea trimetilsilanului şi a unui exces de acid trifluoracetic. În condiţii mai severe (140°C) se pot hidrogena olefine ciclice şi aciclice cu structuri neramificate, cu oarecare izomerizare. În mod asemănător se reduc cetonele, cu obţinerea trifluoracetaţilor alcoolilor corespunzători. În cazul fenilcetonelor se obţin hidrocarburi. În loc de trimetilsilan pot acţiona ca donori de ion de hidrură cicloheptatriena şi hidrocarburi saturate ramificate.

Kursanov, D. N., Parnes, Z. N., Bassova, G. I., Loim, N. M. şi Zdanovich, VI. Tetrahedron, **23**, nr. 5, mai 1967, p. 2 235–2 242.

O nouă sinteză a monoalchilfosfaţilor. Alcoolii reacţionează cu acidul fosforos în prezenţa clorurii mercurice sau mercuroase şi a trietilaminei, la 80°C, în 15 min; după separarea mercurului metalic, sarea de amoniu în soluţie acetonică este izolată cromatografic. Se obţin randamente de 69–92%. Se descrie obţinerea monoalchilfosfaţilor derivaţi de la *n*- şi *i*-alcoolii C_1-C_8, ciclohexanol, alcool benzilic, borneol şi etilencianhidrină.

Obata, T. şi Mukaiyama, T., J. Org. Chem., **32**, nr. 4, apr. 1967, p. 1 063–1 065.

Studierea descompunerii amestecurilor de hidrocarburi gazoase şi lichide în cîmp de descărcări electrice. Pe baza rezultatelor experimentale obţinute prin descompunerea hidrocarburilor cu ajutorul unor arcuri electrice de mare voltaj şi curent alternativ s-a constatat că din hidrocarburile lichide în amestec cu gaze naturale se pot obţine gaze cu conţinut ridicat de acetilenă. Introducerea gazelor naturale în zona descărcărilor electrice permite să se mărească spaţiul dintre electrozi, energia dezvoltată în arcul electric şi randamentul de gaze cracate. Diluarea produselor de reacţie cu gaze naturale reduce concentraţia de acetilenă; în condiţiile încercărilor, randamentul absolut de acetilenă a fost mărit de 2,5 ori. În condiţii optime s-a obţinut o conversie de circa 70% a gazelor naturale şi o concentraţie destul de ridicată de C_2H_2 în gaze, adică circa 27% vol. Consumul de energie electrică în acest caz a fost relativ scăzut, adică circa 8,3 kWh/m³ C_2H_2.

Peciuro, N. S., Pesin, O. Iu. şi Uşakov, A. A., Gazov. Prom., **12**, nr. 4, apr. 1967, p. 39–41.

Reacţiile între trietilaluminiu şi donori de electroni. Cu ajutorul rezonanţei magnetice de proton au fost cercetate reacţiile trietilaluminiului cu diferiţi compuşi donori de electroni, ca, de exemplu, trietilamina, piridina, eterul etilic, tetrahidrofuranul, dioxanul şi trietilstilbina. După deplasările chimice interne între protoni α şi β din grupele substituente legate de atomi în amestecurile de reacţie s-a dedus că orice donor dă numai un singur tip de complecşi, iar coordinaţia donorului la trietilaluminiu micşorează electronegativitatea atomului de aluminiu. Conductibilităţile electrice remarcabil de mari ale amestecurilor, într-un domeniu larg de raporturi molare, indică existenţa unor structuri ionice ale complecşilor de trietilaluminiu cu donori de electroni.

Takashi, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, nr. 3, mart. 1967, p. 612–617.

Lichide dielectrice sintetice. Sînt prezentate patru tipuri de lichide ale căror proprietăţi, în condiţii de utilizare normală sau aspră, le impun ca izolanţi dielectrici. Aceste proprietăţi le conferă calităţi şi pentru alte aplicaţii unde sînt necesare inerţia şi stabilitatea chimică. Sînt prezentate, comparativ cu uleiurile minerale, uleiurile de siliconi, hidrocarburile fluorurate, alchilbenzenii şi polibutenele. De asemenea sînt prezentate comparativ procedeele de obţinere a lor, precum şi caracteristicile lor fizico-chimice.

Pilpel, N., Chem. Process. Eng., **48**, nr. 5, mai 1967, p. 67–70.

Dimetilsulfoxidul ca dizolvant. Proprietăţile speciale ale dimetilsulfoxidului (lichid pe interval mare de temperatură, polaritate înaltă, puternic donor de electroni, formare de legături de hidrogen şi de asociaţii dipol—dipol etc.) îi dau calitatea de excelent dizolvant dipolar aprotic pentru substanţe organice şi chiar polimeri. Cationii sînt puternic solvataţi. Se descrie desfăşurarea unor reacţii în mediu de dimetilsulfoxid (activarea legăturilor OH, NH şi CH, izomerizări şi stereoizomerizări în cataliză bazică, eliminări şi deshidratări, oxidări în cataliză bazică, polimerizări etc.).

Martin, D., Weise, A. şi Niclas, H. J. Angew. Chem. Internat. Edit., **6**, nr. 4, apr. 1967, p. 318—334.

4-Aminotiazoli

Gewald, K., Blauschmidt, P. şi Mayer, R., J. Prakt. Chem. 4], **35**, nr. 1—2, apr. 1967, p. 97—104.

O reacţie Cicibabin anormală în mediu de hidrură de litiu şi aluminiu

Eckroth, D. R., Chem. Ind. (London), nr. 22, iun. 1967, p. 920—921.

Ciclizarea 2-metilbut-3-in-2-oului. I. Ciclizarea la compuşi aromatici

Chini, P., Santambrogio, A. şi Palladini, N., J. Chem. Soc., C. nr. 9, mai 1967, p. 830—835.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Procedee industriale de obţinere a β-alaninei. S-au elaborat două procedee de obţinere a β-alaninei din nitril acrilic. Primul constă în polimerizarea nitrilamidei pînă la poli-β-alanina, folosind ca dizolvant xilenul şi drept catalizator hidroxidul de sodiu; procedeul permite obţinerea poli-β-alaninei cu un randament de 98% şi a β-alaninei cu un randament de 68%. Al doilea procedeu constă în condensarea formaldehidei cu amoniac şi nitril acrilic în soluţie apoasă pînă la β-metilenaminopropionitril şi în hidroliza acestuia, permiţînd realizarea unui randament în β-alanină de circa 70%.

Szlompek—Nesteruk, D. şi Znojek, L., Przem. Chem., **46**, nr. 4, apr. 1967, p. 218—221.

Optimizarea instalaţiilor de produs sulf de către S.N.P.A. A fost pus la punct un procedeu de optimizare a operaţiilor din unităţile de recuperat sulf. Acest proces este complet automatizat şi lucrează continuu, asigurînd astfel o pierdere minimă de sulf şi în acelaşi timp o descărcare minimă de poluanţi în atmosferă.
Investiţiile au fost recuperate în şase luni, obţinîndu-se mai mult de 1,5 mil. t sulf anual.
Este prezentată schema tehnologică a instalaţiei.

Caramassi, M. şi Zwilling, J., Petroleum Refiner, **46**, nr. 4, apr. 1967, p. 117—121.

PETROCHIMIE

Problema obţinerii gazului de sinteză pentru metanol. Sînt analizate procedeele de obţinere a gazului de sinteză pentru metanol, examinîndu-se în mod detaliat procedeul de oxidare parţială şi procedeul de reformare cu vapori de apă, cu indicarea, în ambele cazuri, a consumurilor specifice de gaze naturale, a energiei electrice, a apei de răcire şi a manoperei, pentru o instalaţie de 200 t/zi metanol. De asemenea, se indică costul investiţiei, amortizarea şi preţul de cost al tonei de metanol pe fiecare dintre tehnologiile analizate.

Wunderlich, E., Chem. Ind., **19**, nr. 4, apr. 1967, p. 200—203.

Hidroizomerizarea olefinelor. Hidroizomerizarea este un proces de conversie a unor olefine liniare în parafine ramificate, proces catalizat favorabil de sulfura de nichel sau silice-alumină. Reacţia este caracterizată de faptul că raportul dintre izoparafine şi parafine normale în produs este mult mai mare decît cel prezis de raporturile de echilibru termodinamic între hidrocarburi ramificate şi hidrocarburi normale atît la parafine cît şi la olefine.
În vederea lămuririi mai bune a mecanismului hidroizomerizării, au fost efectuate studii atît asupra unui compus model cît şi asupra unor amestecuri provenite din rafinării. S-a observat că funcţia sulfurii de nichel în catalizatorul de hidroizomerizare este controlul presiunii parţiale a dienelor.
Cercetări efectuate pe staţii-pilot au arătat că hidroizomerizarea este un proces deosebit de util pentru creşterea apreciabilă a cifrei octanice în cazul gazolinelor olefinice.

Platteeuw, J. C., de Ruiter, H., von Zoonen, D. şi Konwenhaven, H. W., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **6**, nr. 1, mart. 1967, p. 76—80.

Un nou procedeu pentru recuperarea butadienei. Se descrie un nou procedeu pentru separarea şi purificarea butadienei din fracţiunea C_4, care constă din două distilări extractive urmate de două distilări obişnuite. Ca dizolvant, se foloseşte o soluţie apoasă de dimetilacetamidă. Randamentul de recuperare a butadienei prin acest procedeu aplicat pe scară industrială este de 99%, obţinîndu-se o butadienă cu o puritate de 99,6%, cu o pierdere de dizolvant de 1,6 kg/t butadienă şi cu un consum de abur de 5 t/t. Se indică investiţiile şi preţul de cost pentru o instalaţie de butadienă cu o capacitate de producţie de 16 000 t/an, în comparaţie cu procedeele de extracţie cu furfurol, acetonitril şi acetat de cupru-amoniac.

Coogler, W. W., Oil Gas J., **65**, nr. 21, mai 1967, p. 99—101.

COLORANŢI

Sinteza şi spectrul în ultraviolet al coloranţilor de dispersie nitrodifenilaminici. II. Sinteza unor derivaţi ai nitrodifenilaminei 2- şi 4-substituiţi. Se prezintă condiţiile de obţinere a coloranţilor nitrodifenilaminici folosind condensarea cu arilamine cu o serie de produse de tipul 1-clor-2-nitrobenzen-4-substituiţi şi 1-clor-4-nitrobenzen-2-substituiţi. Se descriu 102 coloranţi cu conţinut variabil de grupe donoare şi acceptoare de electroni avînd nucleul benzenic nitrat sau nenitrat.

Day M. şi Peters, T. A., J. Soc. Dyers Colourists, **83**, apr. 1967, p. 137—143.

Structura roşului neutru şi a altor aminofenazine 2,8-substituite

Fernando, J., Morgan, W. S. şi Hausser, J. W., J. Org. Chem., **32**, nr. 4, apr. 1967, p. 1 120—1 123.

MEDICAMENTE

Sinteza de agenţi potenţiali anticanceroşi. I. Sinteza de tiofeni substituiţi. Deoarece acidul tiofen-2,5-dicarboxilic prezintă activitate anticanceroasă, se prepară pornind de la 2,5-diclormetiltiofen o serie de derivaţi: tiofen-2,5-dialdehidă, diclorhidrat de tiofen-2,5-dimetiltiuroniu şi 2,5-dimercaptometiltiofenul. Prin decarboxilarea 2,5-dicarboxi-3,4-dihidroxitiofenului se obţine 3,4-dihidroxiltiofenul izoster tiofenic al catehinei. Din compuşii enumeraţi, sarea de tiuroniu (cristale galbene, p.t. = 220°C) prezintă o înaltă activitate în cazul sarcomului Yoshida la şoareci; 2,5-dimercaptometiltiofenul prezintă o activitate redusă.

Gogte, V. N., Shah, L. G. şi Tilak, B. D., Tetrahedron, **23**, nr. 5, mai 1967, p. 2 437—2 441.

Chimia streptovaricinelor. III. Fotostreptovarona, o fenalonă din pierderea fotolitică a anhidridei acetice

Robert. J., Schacht şi Kenneth, L., Rinehart jr., J. Am. Chem. Soc., **89**, nr. 9, apr. 1967, p. 2 239—2 241.

Chimia tetraciclinelor. II. Allotetraciclină şi allooxitetraciclină

Paul Schwarz, J. S. şi Applegate, H. E., J. Org. Chem., **32**, nr. 4, apr. 1967, p. 1 241—1 243.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Contribuţii la studiul derivaţilor trisubstituiţi ai acizilor ortofosforic şi fosforic care conţin o grupare carbonilică. Se descrie o nouă metodă de preparare a derivaţilor trisubstituiţi ai acizilor ortofosforic şi fosforic care conţin o grupare carbonilică, bazată pe acţiunea unei cetone ω-bromurate asupra sării de tetrametilamoniu a derivaţilor disubstituiţi ai acizilor ortofosforic şi fosforic.
Metoda comportă trei etape: 1. Prepararea derivatului trisubstituit al acidului ortofosforic sau al acidului fosforic care conţin o grupare CH_3O; 2. Prepararea sării de tetrametilamoniu;

3. Prepararea derivatului trisubstituit al acidului ortofosforic sau fosforic care conţin o grupare «carbonil» prin acţiunea unei cetone ω-halogenate asupra sării de tetrametilamoniu preparate anterior. Prezenţa grupei cetonice a fost confirmată prin obţinerea unei 2,4-dinitrofenilhidrazone.

Carayon-Gentil, A. Thvong Nguyen Thanh, Gonzy, G. şi Chabrier, P. Bull. Soc. Chim. France, nr. 5, mai 1967, p. 1 616–1 620.

Mijloace chimice de protecţie a plantelor contra bolilor virotice. În protecţia plantelor contra bolilor virotice, mijloacele chimice au luat o dezvoltare mare în ultimii ani. Astfel de substanţe fac parte din trei grupe mari: antibioticele, în care se includ imaninul, arenarinul, citovirinul, tricotecinul şi blasticidinul; compuşi anorganici, din care $KMnO_4$, folosit sub formă de soluţie de 1% pentru tratarea seminţelor, acizi minerali (HCl, H_2SO_4 etc.) sub formă de soluţii diluate, săruri şi hidroxizi alcalini, tot sub formă de soluţii, diluate şi compuşi organici, ca, de exemplu compuşi purinici cum sînt adenina, tiouracilul, citozina etc.; acidul ghiberelinic are, în afară de efect antivirotic, şi o acţiune stimulatoare de creştere.

Nuridjanian, K. A., Him. v. Selsk. Hoz., 5, nr. 4, apr. 1967, p. 25–30.

Utilizarea antibioticelor pentru inactivarea parţială a proceselor de dinitrificare. În urma unor încercări, s-a constatat că, în solurile cenuşii de pădure podzolitice şi cernoziomuri, aplicarea preparatelor de streptomicină şi polimixină, precum şi a deşeurilor de la fabricarea streptomicinei contribuie la reducerea numărului şi a activităţii biochimice a bacteriilor denitrificatoare. În acest mod se îmbunătăţeşte regimul azotului din solul respectiv. Aplicarea unor preparate pure de streptomicină şi a unor deşeuri de la fabricarea streptomicinei şi a cicloseinei în gunoiul de grajd inactivează parţial activitatea vitală a urobacteriilor şi a bacteriilor denitrificatoare, ceea ce contribuie la reducerea pierderilor de azot în timpul depozitării gunoiului de grajd şi îmbunătăţeşte calitatea acestuia.

Gheller, I. A., Dobrotvorskaia, K. M. şi Karpenko, V. P. Agrohim., 4, nr. 4, apr. 1967, p. 111–115.

Hidroliza alcalină, activitatea anticolinesterazică şi proprietăţile insectofungicide ale unor compuşi fenilcarbamaţi nitrosubstituiţi. S-au preparat şi studiat hidroliza alcalină, activitatea anticolinesterazică şi acţiunea toxică faţă de insecte a unor compuşi alchilsubstituiţi: nitrofenil-*N*-metil- şi *N*,*N*-dimetilcarbamaţi. Nitrofenil-*N*-metilcarbamaţii sînt în general instabili în mediu alcalin; slaba lor acţiune anticolinesterazică poate fi atribuită tocmai acestui fapt. Nitrofenil-*N*-metilcarbamaţii alchilsubstituiţi sînt ceva mai stabili şi în general posedă proprietăţi anticolinesterazice mai mari. Nitrofenil-*N*,*N*-dimetilcarbamaţii sînt stabili în mediu alcalin, iar alchilsubstituţia în trei poziţii produce o activitate anticolinesterazică puternică.
Se prezintă în continuare studii privind cinetica reacţiei de hidroliză a *p*-nitrofenil-*N*-metilcarbamaţilor, precum şi mecanismul de inhibare a colinesterazei prin carbamilare.

Fukuto, R. T., Fahmy, H. A. M. şi Metcalf, L. R., J. Agr. Food. Chem., 15, nr. 2, mart.-apr. 1967, p. 273–281.

Noutăţi în domeniul chimicalelor destinate agriculturii. Se trec în revistă produsele fitofarmaceutice folosite în ultimii 20 de ani, modul cum a evoluat utilizarea acestora, precum şi problemele ridicate de folosirea lor. Cercetări de lungă durată s-au efectuat mai ales pentru a elucida modul de acţionare a acestora pentru combaterea bolilor, a insectelor sau ca regulatori de creştere.

Goehel, T. M., Agr. Chem., 22, nr. 3, mart. 1967, p. 21–22.

Progrese privind combaterea insectelor. În ultimii ani, s-a urmărit folosirea cantităţilor mici de insecticide chimice, alese cu grijă şi aplicate cu mare precizie, pentru a se evita formarea rezistenţei şi a reziduurilor toxice în cantitate mare.
Se trec în revistă îmbunătăţirile realizate în ceea ce priveşte formularea, condiţionarea, metodele de pulverizare, precum şi noile forme de control biologic ale insecticidelor.

Burnett, F. G., World Crops, 19, nr. 2, apr. 1967, p. 4–6.

Ierbicidele bipiridilice şi proprietăţile lor electrochimice

Volke, J., Chem. Listy, 91, nr. 4, apr. 1967, p. 429–439.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Obţinerea şi proprietăţile cîtorva derivaţi alchilici ai fenolului, crezolilor şi xilenolilor. Au fost studiate condiţiile de preparare prin alchilarea fenolului, metilfenolului şi dimetilfenolului a unor derivaţi necesari pentru fabricarea de agenţi activi de suprafaţă. S-a constatat că prin alchilarea crezolilor şi xilenolilor, radicalul alifatic se fixează preferenţial în poziţie *para*, sau cînd aceasta este ocupată de grupa metil, în poziţia *orto*. Proprietăţile derivaţilor rezultate au fost studiate prin metodă spectrografică. Spectrele obţinute permit atît urmărirea constantelor fizico-chimice, cît şi identificarea compuşilor cu structură asemănătoare.

Dmitriev, S. A., Zimina, K. I., Kazakov, E. I., Korenev, K. D., Kotova, G. G. şi Ţvetkov, O. N., Him. Tehnol. Toplivi Masel, 12, nr. 3, mart. 1967, p. 12–16.

Sinteza şi proprietăţile unor elastomeri pe bază de uree-polieteruretani rezistenţi la uleiuri de temperatură joasă

Ossefort, Z. T. şi Veroeven, W. M., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 6, nr. 1, mart. 1967, p. 2–12.

CHIMIE ANALITICĂ

Spectrele de masă şi analiza organică. VIII. Spectrele de masă ale piperitonei, piperitolilor şi produselor înrudite. Se descriu spectrele de masă ale piperitonei, *cis*- şi *trans*-piperitolilor, acetaţilor de piperitoli, ale 3-metilciclohexanonei şi 3-metilciclohexanolului, precum şi ale unor deuteroderivaţi. Nu au loc izomerizări ceto-enolice în spectrometru; la 3-metilciclohexenoli are loc o pierdere a grupării metil. Spectrele de masă ale piperitolilor depind de starea spectrometrului (starea catodului şi a părţii sale ceramice, temperatura sursei, starea filamentului) cu influenţă asupra deshidratării.

Thomas, A. F., Willhalm, B. şi Bowie, J. H., J. Chem. Soc. B, nr. 4, apr. 1967, p. 392–400.

Studii analitice pe compuşii anorganici cu azot. I. Determinarea fotometrică a hipoazotitului. Cantităţi pînă la 5.10^{-5} mmol hipoazotit se determină cu precizie de ±1,5% fotometric, pe baza reacţiei de oxidare în mediu alcalin:

$$N_2O_2^{2-} + 4MnO_4^- + 4OH^- \rightarrow 4MnO_4^{2-} + 2NO_2^- + 2H_2O$$

Reacţia decurge cantitativ în prezenţa ionilor de Ag sau Cu (2.10^{-4} mg). După oxidare, tratare cu formiat de sodiu şi sulfat feric şi filtrare, azotitul format este dozat fotometric cu α-naftilamină.

Holzapfel H. şi Gürtler, O., J. Prakt. Chem. [4], 35, nr. 1–2 apr. 1967, p. 59–67.

Determinarea cobaltului, manganului, plumbului, zincului şi calciului în amestecurile de naftenaţi. A fost pusă la punct o metodă rapidă şi suficient de precisă de dozare a cobaltului, manganului, plumbului, zincului şi calciului în orice combinaţii cu naftenaţi.
Metoda se bazează pe variaţii de culoare cu reactivi corespunzători şi comparare cu soluţii-etalon.

Hanuš, J., Chem. Prûmysl, 17/42, nr. 4, apr. 1967, p. 215–216.

Contribuţii la chimia analitică a lianţilor pentru industria lacurilor şi coloranţilor de tipografie: analize calitative pe hîrtie şi pe strat subţire ale derivaţilor acizilor rezinici tehnici. Sistemele de lianţi pentru lacurile şi coloranţii tipografici conţin deseori răşini tari pe bază de colofoniu sau ale produselor lui de transformare, a căror identificare prezintă greutăţi. Răşinile tari sînt de obicei alcătuite din esteri ai acidului abietic (ca atare sau modificat cu acid maleic şi fenol), hidratat, dimerizat, polimerizat etc. cu pentaeritrită sau glicerină. Cu ajutorul unor tehnici cromatografice legate de o reacţie de culoare s-a reuşit să se stabilească o cale pentru identificarea acestor răşini. În acest caz, cromatografia pe strat subţire s-a dovedit superioară cromatografiei pe hîrtie.

Fink, H. şi Helmann, E., Plaste Kautschuk, 14, nr. 4, apr. 1967, p. 271–273.

Determinarea colorimetrică a ureei din produsele pentru hrană. S-au stabilit condiţiile de determinare a ureei din produsele pentru hrană prin metoda colorime-

tricã cu *p*-dimetilaminobenzaldehidă. S-au făcut determinări în paralel şi cu metoda oficială (AOAC) cu enzimă, stabilindu-se introducerea oficială a metodei colorimetrice.

Potts, J. T., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **50**, nr. 1, febr. 1967, p. 56–58.

Dozarea semicontinuă a concentraţiilor mici de SO_2 în gazele reziduale, cu ajutorul analizei de absorbţie cu raze gama

Dresia, H., Bannke, W. şi alţii, Chem. Ing. Tech., **39**, nr. 8, apr. 1967, p. 465–470.

Extracţia dietilditiocarbamaţilor metalici din soluţii metalice

Babko, A. K., Fregherm, S. V., Ovruţkii, M. I. şi Liseţkaia, G. S., J. Analit. Him., **22**, nr. 5, mai 1967, p. 670–674.

Efectul naturii şi concentraţiei acidului asupra reacţiei titanului cu peroxidul de hidrogen

Vasiliev, V. P. şi Vorobiev, P. N., J. Analit. Him., **22**, nr. 5, mai 1967, p. 718–724.

O nouă metodă de detectare a componentelor separate prin cromatografie în strat subţire utilizînd un detector de ionizare cu flacără

Padley, F. B., Chem. Ind., (London), nr. 21, mai 1967, p. 874–876

Submicrometode pentru analiza compuşilor organici. XXIV. Determinarea grupelor C-metil.

Awasthy, A. K., Belcher R. şi Macdonald, A. M. G. J. Chem. Soc., C, nr. 9, mai 1967, p. 799–803.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Copolimerizarea stirenului şi a unor α-olefine folosind sisteme de catalizatori Ziegler-Natta. Fracţionarea şi caracterizarea produselor copolimerizării. Stirenul este copolimerizat cu 1-heptenă, 1-octadecenă şi 4-metil-1-pentenă folosind catalizatorii VCl_3–$AliBu_3$ şi $VOCl_3$–$AliBu_3$ la raporturi Al/V de 2 şi 2,5, în benzen, la 30°C. Copolimerii rezultaţi sînt fracţionaţi. Primul catalizator, mai puţin dispers, dă copolimer mai heterogen. Ultimul catalizator, mai cristalin, posedă o poliactivitate mai ridicată, conducînd la copolimeri stiren-1-octadecenă şi stiren-4-metil-1-pentenă cu cristalinitate mai ridicată. Se pun în evidenţă structuri stereobloc şi se determină reactivităţile relative.

Baker, B. şi Tait, P.J.T., Polymer **8**, nr. 5, mai 1967, p. 225–235.

Degradarea polimerilor în soluţie prin îngheţare. Polivinilpirolidona în soluţii apoase de diferite concentraţii a fost degradată prin îngheţarea dizolvantului. Se prezintă cinetica şi mecanismul degradării moleculelo. de polimer liniar şi se arată similitudinea cu degradarea ultrasonică prin cavitaţie. Rezultatele experimentale ale degradării polistirenului în benzen şi a polivinilpirolidonei în apă, concordă cu cinetica şi mecanismul de reacţie propuse.

Jellinek, H. H. G. şi Fok, S. Y., Makromol. Chem., **104**, mai 1967 p. 18–25.

Aplicarea peroxizilor organici la polimerizarea vinilică. Se discută participarea radicalilor care provin de la descompunerea peroxizilor, la constituirea lanţurilor de polimeri, ca şi modurile de comportare a diverşilor tipuri de peroxizi organici.
Sînt prezentaţi o serie de peroxizi sintetizaţi recent, utilizaţi în polimerizarea vinilică: peresteri *terţ*-butilici, peresteri derivaţi ai acizilor acrilic şi metacrilic, percarbonaţi şi percarbamaţi, peroxizi organo-minerali cu un atom de sulf, de tipul peroxizilor diaciclici, etc.

Karnojitzky, V., Chim. Ind. (Paris), **97**, nr. 7, apr. 1967, p. 964–977.

Poliesteri heterocatenari. 84. Bloc-poliarilaţi micşti bazaţi pe pentonă, bisfenoli şi clorurile acide ale acizilor cromatici dicarboxilici

Vinogradova, S. V., Korşak, V. V., Papava, G. S. şi Tiskarisvile, P. D., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser Him, nr. **4**, apr. 1967, p. 895–899.

Utilizarea rezonanţei electronice paramagnetice în chimia polimerilor

Bresler, S. E. şi Kazbekov, E. N., Usp. Him., **36**, nr. 4, apr. 1967, p. 720–743.

Metodă pentru determinarea maselor moleculare medii ale polimerilor lineari sub 5 000

Margerison, D., Nyss, V. A. şi Pulat, E., Polymer, **8**, nr. 5, mai 1967, p. 269–271.

MATERIALE PLASTICE ŞI FIBRE SINTETICE

Izolarea conductelor cu poliuretan expandat. Spumele de poliuretan capătă o utilizare tot mai largă în comparaţie cu celelalte materiale termoizolante sintetice sau naturale la izolarea conductelor în industria chimică, în construcţii şi în reţelele de canalizare subterană. Creşterea utilizării acestor materiale se datoreşte proprietăţilor termoizolante superioare, precum şi unei game largi de proprietăţi fizico-mecanice în care acestea pot fi fabricate. Sînt descrise modul de fabricare şi aplicare a poliuretanilor expandaţi, rigizi sau plastifiaţi.

Brochhagen, F. K. şi Schmidt, W., Kunststoffe, **57**, nr. 4, apr. **1967**, p. 228–234.

Despre lipirea materialelor plastice. Dezvoltarea fabricării materialelor plastice a pus problema necesităţii lipirii acestora împreună sau cu alte materiale. De aici a rezultat o diversitate de reţete de amestecuri folosite pentru fiecare caz în parte. Se prezintă modul de obţinere a acestor amestecuri, calitatea lor, precum şi o clasificare şi aplicare, în funcţie de materialul plastic ce urmează a fi lipit.

Klema, F., Seifen-Ole-Fette-Wachse, **93**, nr. 6, mart. 1967, p. 165–168 şi **93**, nr. 7, mart. 1967, p. 203–205.

ELASTOMERI

Elastomeri din diizocianat de *o*-toluidină. Există patru diizocianaţi comerciali adecvaţi pentru studiul şi fabricarea unor elastomeri poliuretanici: diizocianatul de toluen, diizocianatul de 1,5-naftalină, diizocianatul de difenilmetan şi diizocianatul de 3,3'-dimetildifenil-4,4' poliesterglicol, acesta din urmă fiind relativ nou în domeniul elastomerilor. Ca atare a fost efectuat un studiu detaliat al sistemului diizocianat de 3,3'-dimetildifenil-4,4'-poliesterglicol, în vederea stabilirii proprietăţilor elastomerilor bazaţi pe acest diizocianat, preparaţi fie pe calea unui prepolimer, fie printr-un proces într-o singură etapă, catalizat. S-a stabilit că cele mai bune caracteristici de topire ale polimerului au fost obţinute la un indice de izocianat de la 0,99 la 1,01, un domeniu în care polimerul are masa moleculară maximă cu reticulare minimă.

Rausch, K. W., Mc. Chellan, T. R. şi Saygh, A. A. R., Ind Eng. Chem. Prod. Res. Develop. **6**, nr. 1, mart. 1967, p. 12–19.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere — Sectorul publicaţiilor tehnice telefon 22.22.20, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404

Informaţii economice

În împrejurimile Budapestei a început montarea instalaţiei de amestecare sistem Sturtevant a îngrăşămintelor cu 1—2% Aldrin sau Lindan, avînd o capacitate de 40 000 t/an. Noua instalaţie va intra în funcţiune în cursul acestui an şi va tripla producţia de îngrăşăminte în amestec cu substanţe fitofarmaceutice.

★

După ultimul război mondial, industria chimică olandeză s-a dezvoltat mult, devenind una dintre ramurile principale ale acestei industrii. Astfel, în anul 1965 valoarea produselor chimice a reprezentat 9,6% din producţia industrială totală, faţă de 8,3% în anul 1960 şi 7,8% în anul 1955. Olanda dispune de importante resurse naturale, cum ar fi: cărbune şi subprodusele acestuia, sare, petrol, gaze naturale bogate în metan, fapt care explică dezvoltarea industriei chimice.
Dintre greutăţile mai importante ivite în această perioadă, lipsa de braţe de muncă calificată constituie o dificultate majoră. Astfel, în prezent se resimte lipsa a 465 de ingineri chimişti, ceea ce reprezintă 10% din totalul existent.

★

În Europa apuseană o serie de industrii şi-au redus simţitor consumul de acid sulfuric, fapt care s-a reflectat corespunzător în ritmul de creştere a producţiei. Aceste industrii sînt: fabricarea firelor şi fibrelor sintetice, a bioxidului de titan, a materialelor plastice şi, uneori, a îngrăşămintelor. Cu toate acestea, fabricile existente în funcţiune au lucrat la capacitatea nominală, iar în unele ţări ca, de exemplu, Scandinavia, Spania, Portugalia, Italia, au intrat în funcţiune unităţi noi ca urmare a creşterii consumului de acid sulfuric în alte domenii.
În principalele ţări din lume, în perioada 1964 şi 1965, producţia în mil. t de acid sulfuric, plecînd de la sulf, a fost următoarea:

	1964	1965	Creştere, %
America de Nord	21,7	23,7	9,3
Europa occidentală	18,4	19,4	5,7
Asia	6,7	7,0	4,8
Australia	2,0	2,2	6,3
America Centrală	1,6	1,7	8,8
Africa	1,4	1,6	11,0
Total	51,8	55,6	7,4

În schimb, în Statele Unite, consumul de sulf a continuat să crească datorită în mare parte producţiei masive de acid fosforic şi îngrăşăminte.

★

Firma Speichim — Franţa, pe baza unor contracte semnate cu Techmashimport, va construi în U.R.S.S. o serie de uzine care vor produce: 30 000 t/an compuşi vinilici la Dzerdjinski, 60 000 t/an PVC în aceeaşi localitate, 30 000 t/an cauciuc sintetic şi 600 000 t/an îngrăşăminte complexe.

★

Guvernul Irakului a semnat un contract cu firma japoneză Mitsubishi pentru construirea la Basrah a unui combinat de îngrăşăminte cu azot care va produce în anul 1969, 200 t NH_3/zi, folosind gazele naturale, 50 000 t/an uree şi 140 000 t/an sulfat de amoniu.

★

Firma americană Olin Mathieson a construit în America Centrală două depozite pentru depozitarea îngrăşămintelor dotate cu instalaţiile respective pentru obţinerea amestecurilor cerute de fermieri. Instalaţiile de la Cutuco (Salvador) şi Corinto (Nicaragua) au o capacitate totală de 18 000 t/an îngrăşăminte pe bază de fosfaţi de amoniu.

★

La 28 ianuarie 1967, a început la Padang Jawa construcţia unei fabrici de îngrăşăminte compuse de către firma engleză Imperial Chemicals Industrie, care în anul 1970 va produce 200 000 t/an. Această cantitate va satisface necesarul intern al ţării.

★

În Japonia, la Yokkaichi, firma Mitsubishi Petrochemical a început construirea unei instalaţii de extracţie a sulfului conţinut în gazele naturale, cu o capacitate de producţie de 97 t/zi. Aceasta este cea mai mare instalaţie de acest fel existentă în Japonia, celelalte două în funcţiune avînd o capacitate totală de 96 t/zi.

★

În Franţa, de la 1 ianuarie 1966 a început producerea la scară industrială a unui nou solvent, tricloretan III. Fabricarea acestui solvent clorurat se realizează la uzina Saint-Auban a concernului Pechiney-Saint-Gobain, şi este comercializat sub denumirea de Baltan. Acesta se foloseşte în industria electronică, electromecanică şi la degresarea la rece a pieselor metalice.

★

În S.U.A. este în curs de construcţie la Natrium o fabrică de pigmenţi, pe bază de bioxid de titan, cu o capacitate de 18 000 t/an. Uzina va intra în funcţiune la începutul anului 1968 şi va folosi ca materie primă rutilul provenit din Sierra Leone.

★

În anul 1966 producţia şi consumul de cauciuc sintetic au crescut cu 10% faţă de anul 1965, în timp ce producţia de cauciuc natural nu a crescut decît cu 3,5% şi consumul cu 5%. Producţia de cauciuc natural a atins 2 407 500 t faţă de 2 325 000t în anul 1965 şi de cauciuc sintetic 3 317 500 t faţă de 3 002 500 t. Deficitul dintre producţia şi consumul natural a fost acoperit prin livrarea a 156 500 t din stocurile guvernamentale ale S.U.A.

★

Recent a intrat în funcţiune la Tarsus prima fabrică de coloranţi din Turcia construită de către R. P. Polonă. Programul de producţie al fabricii include 21 de tipuri coloranţi azoici (capacitate totală 400 t/an) şi patru tipuri coloranţi de sulf (capacitate totală 850 t/an repartizată astfel: 600 t negru de sulf, 100 t maro de sulf, 100 t albastru marin şi 50 t kaki).
Planul economic al Turciei prevede pentru anul 1967 fabricarea a 500 t coloranţi azoici şi 1 900 t coloranţi de sulf, prin mărirea capacităţii întreprinderii de la Tarsus.

★

În decembrie 1966 s-a semnat un contract privind construirea unei fabrici moderne de explozivi pentru scopuri industriale, la Partchin, aproape de Teheran de către firma franceză ENSA.
Valoarea contractului este de 77 mil. franci.

★

În Senegal se va construi, în apropiere de Dakar, de către mai multe firme franceze, o fabrică de îngrăşăminte cu fosfor şi potasiu, prima de acest fel din Africa de Vest.

★

California a prevăzut construirea unei unităţi pentru producerea a 100 000 t/an paraxilen şi 100 000 t/an ortoxilen la rafinăria de la Grangemouth. Pentru a doua jumătate a anului 1969 este prevăzută dublarea acestor capacităţi de producţie.

★

Firma Snia Viscosa construieşte în India o fabrică de nylon la rafinăria de la Ahmedahad, cu o producţie de 5 t/zi. Investiţiile sînt evaluate la 360 000 lire, iar darea în funcţiune se prevede pentru anul 1969.

★

R. P. Polonă a semnat cu firma japoneză Mitsubishi Rayon Co un contract pentru construirea unei fabrici de fibre poliesterice. Fabrica, care va costa 2 mil. dolari şi va avea o capacitate zilnică de 30 t, se construieşte la Varşovia şi va intra în funcţiune în toamna anului 1968.

★

Societatea spaniolă Energia e Industrias Aragonesas a construit la Tarragona o instalaţie de electroliză cu o capacitate anuală de 30 000 t clor şi 30 000 t sodă caustică.

MAGYAR KERESKEDELMI KAMARA ★ ORSZÁGOS KÖNYVTÁRA ★ DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY

combinatul

DE
INGRASAMINTE
CHIMICE
TURNU
MAGURELE

Produce

UREE GRANULATĂ

Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%.

Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

ACID SULFURIC TEHNIC cu concentrația 95,5—98,5%

ÎNGRĂȘĂMINTE AGRICOLE COMPUSE GRANULATE N.P.K

Combinatul de îngrășăminte chimice-Turnu Măgurele va livra trei tipuri de îngrășăminte compuse granulate :

— Tipul I :
16—48—0 (16% N ; 48% P_2O_5 ; 0% K_2O)
— Tipul II :
23—23—0 (23% N ; 23% P_2O_5 ; 0% K_2O)
— Tipul III :
13—26—13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

Îngrășămintele compuse granulate se livrează în saci de hîrtie cu un conținut de 50 kg.

TURNU

FLUOROSILICAT DE SODIU

Fluorosilicat de sodiu:
Calitatea I cu max. 98% Na_2SiF_6 și max. 0,5% umiditate.
Calitatea II cu max. 95% Na_2SiF_6 și max. 1% umiditate.

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE «TURNU»
ORAȘUL TURNU MĂGURELE
REG. BUCUREȘTI

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

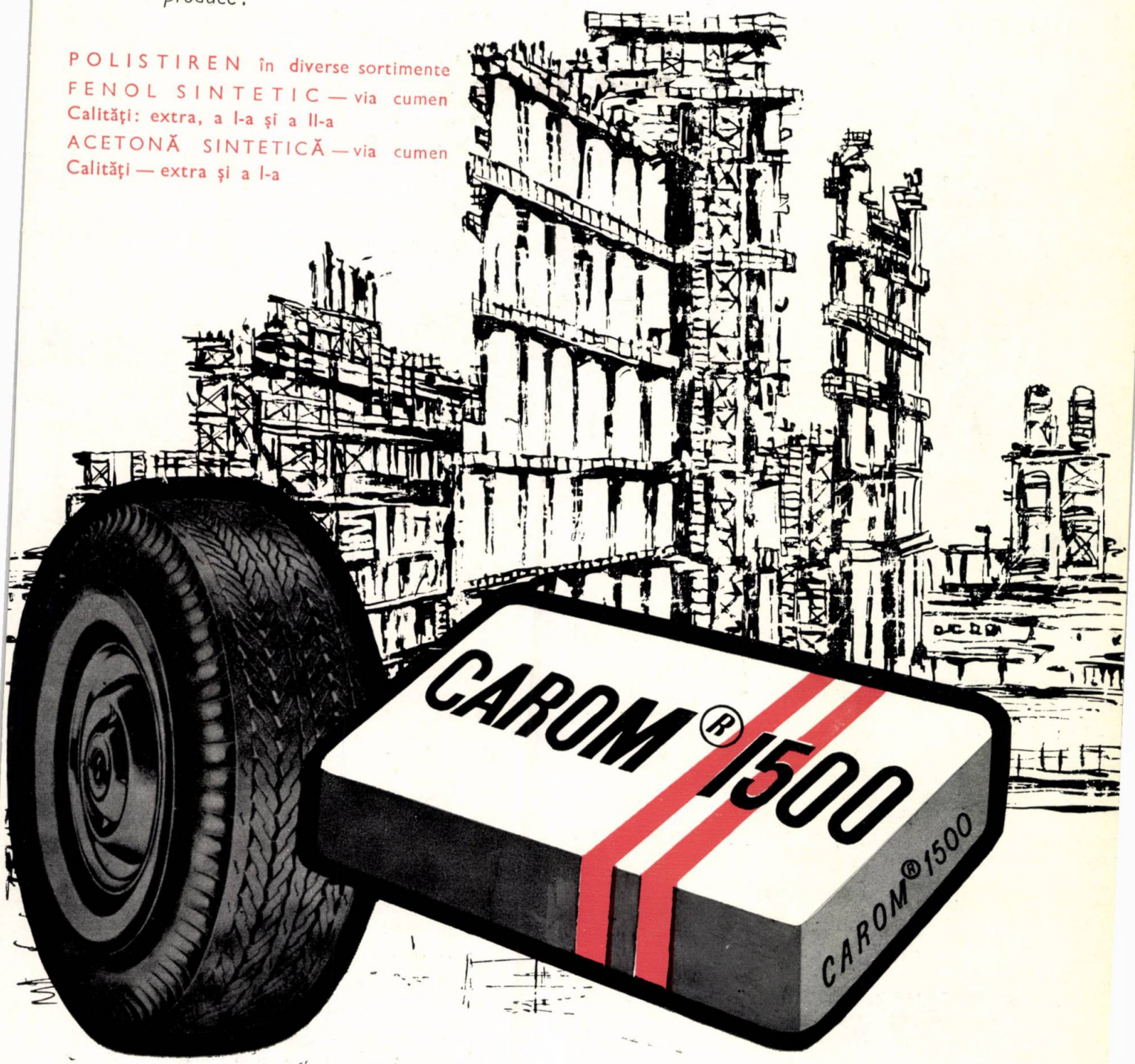
AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ

COMBINATUL DE CAUCIUC SINTETIC ȘI PRODUSE PETROCHIMICE DIN ORAȘUL GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ

produce:

POLISTIREN în diverse sortimente
FENOL SINTETIC — via cumen
Calități: extra, a I-a și a II-a
ACETONĂ SINTETICĂ — via cumen
Calități — extra și a I-a



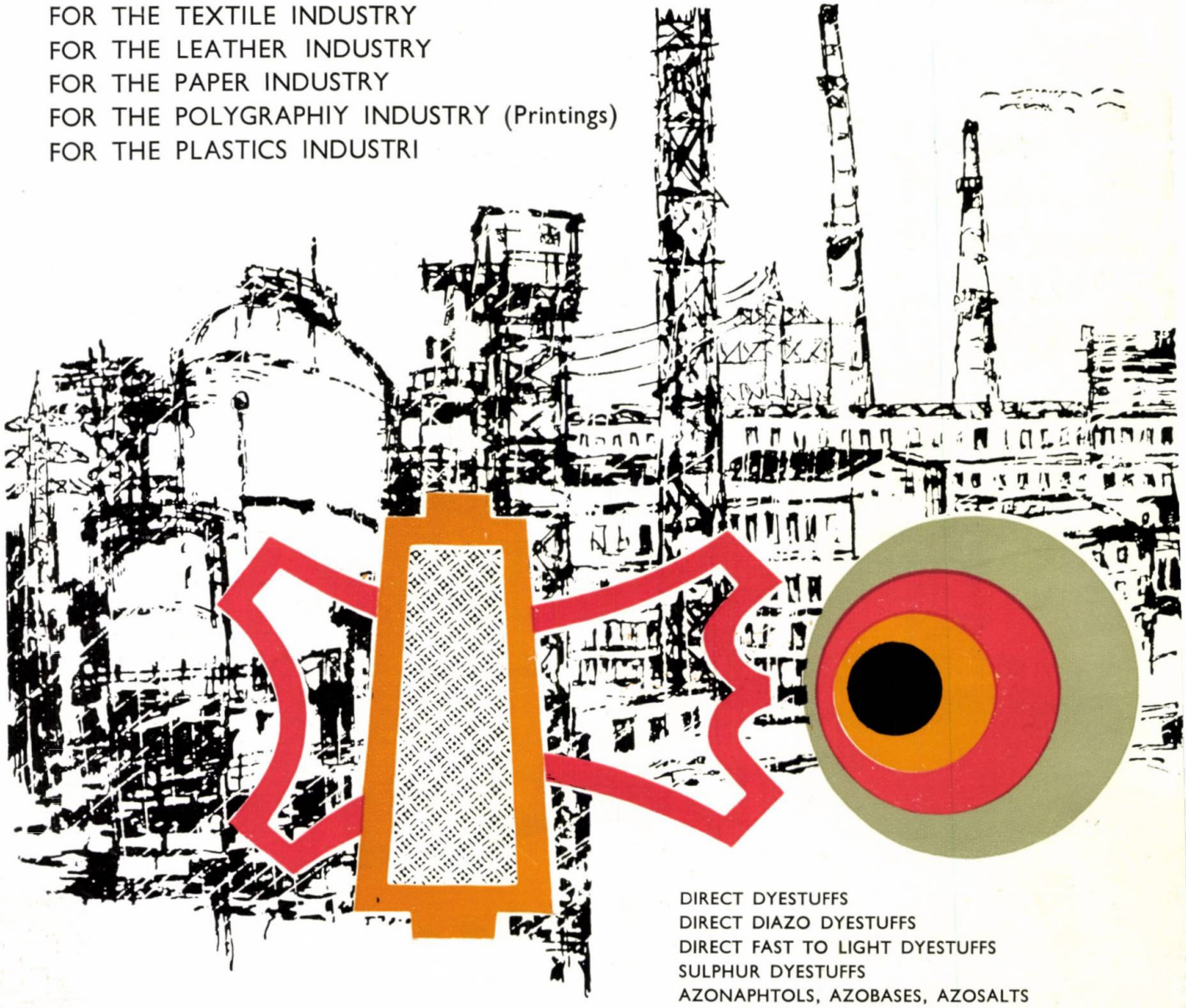
CAUCIUC SINTETIC în sortimentele:

— CAROM 1500 — cauciuc butadienstirenic cu antioxidant care colorează la lumină.

— CAROM 1502 — cauciuc butadienstirenic cu antioxidant rezistent la lumină.

— CAROM 1712 — cauciuc butadienstirenic extins cu ulei.

FOR THE TEXTILE INDUSTRY
FOR THE LEATHER INDUSTRY
FOR THE PAPER INDUSTRY
FOR THE POLYGRAPHIY INDUSTRY (Printings)
FOR THE PLASTICS INDUSTRI



ORGANIC DYESTUFFS
Made in Romania
High quality products

DIRECT DYESTUFFS
DIRECT DIAZO DYESTUFFS
DIRECT FAST TO LIGHT DYESTUFFS
SULPHUR DYESTUFFS
AZONAPHTOLS, AZOBASES, AZOSALTS
ACID DYESTUFFS
ACID CHROM DYESTUFFS
DIESTUFFS FOR MIXED WOOLEN FABRICS
BASIC DYESTUFFS
LEATHER DYESTUFFS
DISPERSION DYESTUFFS
PAPER DYESTUFFS
INDULINES
PIGMENTS

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

Exporters

CHIMIMPORT

BUCHAREST — ROMANIA
10, Republicii Blvd. — POB — 525
Telephone — 16.06.36; Telex: 164
Cables: CHIMIMPORT — Bucharest

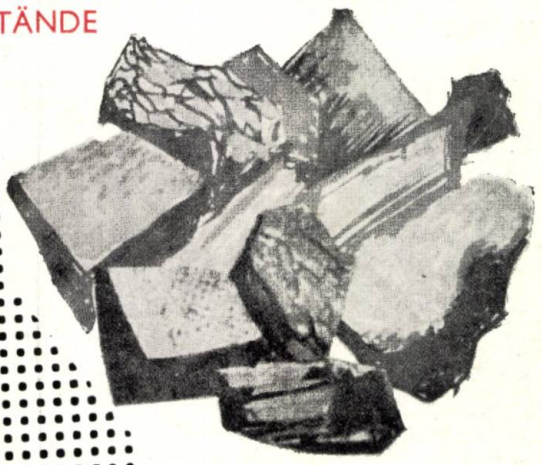
ROMANIA

EXPORTLEMN

MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE

GROSSKÖRNIG
HOHER HEIZWERT

MINIMALER FEUCHTIGKEITSGEHALT
MINIMALE RÜCKSTÄNDE



Lieferbar gesackt oder lose auf Wunsch
des Kunden bietet an

EXPORTLEMN

RUMANIEN, BUKAREST, 4, Piaţa Rosetti; Postfach 802
Telex: 362 und 363; Internaţionaler Fernruf: 243
Drahtaschrift: EXPORTLEMN—Bukarest

MEDICAMENTE
DE
SINTEZĂ

SINTOFARM

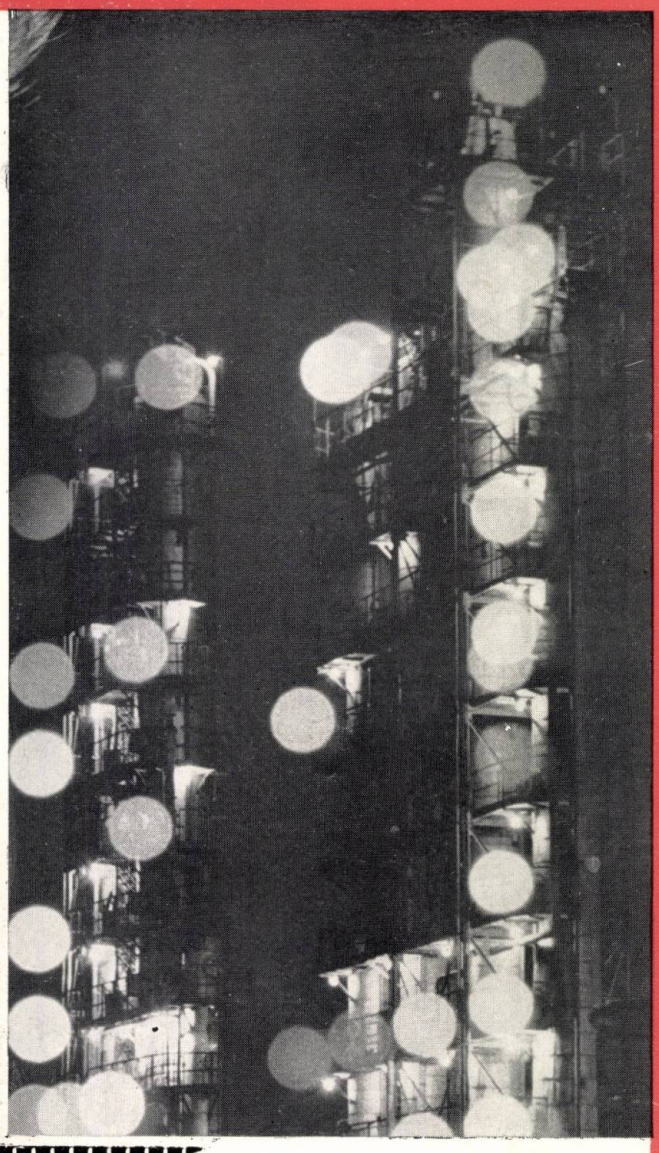
BUCUREȘTI

PRODUCE:

ACALOR, comprimate și supozitoare
ACID NICOTINIC, care intră în compoziția drajeurilor polivitamine.
CARBICOL, capsule gelatinoase.
CICLORAL, comprimate.
FENILBUTAZONA, drajeuri și soluții injectabile.
NICOTINAMIDA (Vitamina PP), comprimate și soluții injectabile.
SCOBUTIL, comprimate și soluții injectabile.
TOLBUTAMID, comprimate.
GIROSTAN (TIOTEPA), soluții injectabile.
LIDOÇAINĂ, (XILINĂ), soluții injectabile.

UZINA DE PRODUSE SODICE

GOVORA



Produce și livrează:

SODĂ CALCINATĂ:

— *calitate extra* — Na_2CO_3 — 99%;
— *calitatea superioară* — Na_2CO_3 — 98,8%.

SODĂ CAUSTICĂ PRIN CAUSTIFICARE:

— *calitate superioară* — NaOH — 98,7%;
— *calitatea I* — NaOH — 97,2%

SILICAT DE SODIU:

solid: — *neutral* (1/3);
— *alcalin;* ($^1/_2$);
lichid: 38/40° Bè.

v/o TECHMAŞHEXPORT

OFERĂ

utilaje de calitate superioară pentru diferite ramuri industriale:

PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
ŞI PETROLIERĂ

- aparataje — cărbune grafitat
  emailate
  cauciucate
  din oţel obişnuit şi oţel special cu aliaje de titan şi din alte materiale superioare
- aparataje — schimbătoare de căldură cu coloană
- reactoare — de diferite tipuri
- centrifuge — pentru industria chimică şi industriile conexe
- filtre şi filtre-prese de cea mai variată gamă

PENTRU INDUSTRIA CAUCIUCULUI

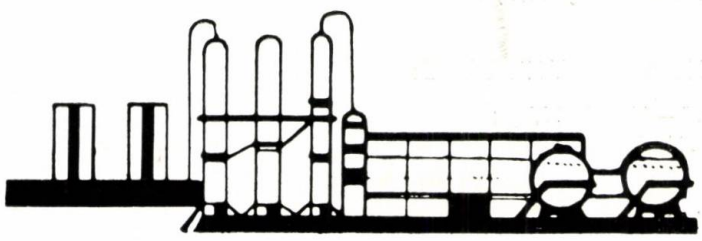
- maşini pentru producţia de cauciucuri, curele de tramvai şi alte obiecte din cauciuc

PENTRU INDUSTRIA DE MATERIALE PLASTICE

- utilaj pentru fabricarea materialelor plastice şi fibrelor artificiale

PENTRU INDUSTRIA DE CELULOZĂ
ŞI HÎRTIE

- maşini pentru fabricarea diferitelor tipuri de hîrtie



U.R.S.S., Moscova B-330
Str. Mosfilmoviscaia Nr. 35
v/o TECHMAŞHEXPORT Telex: 244

TECHMASHEXPORT

Cercetarea nu cunoaşte frontiere... PYREX de asemenea!

În toate domeniile cercetării există întotdeauna un articol Pyrex, cel mai simplu sau cel mai perfecţionat, care corespunde cerinţelor dv.

De mai mulţi ani, Pyrex (Franţa) semnează cele mai recunoscute produse de sticlărie pentru laborator, garantînd calităţile stabile ale produselor Pyrex:

- rezistenţă la şocurile termice şi mecanice;
- inalterabilitate chimică.

Puteţi solicita documentaţia xC 80 la:

SOVIREL

Rue Michodière 27, Paris 2

OZON PENTRU INDUSTRIE ȘI TEHNICĂ

Avantajos pentru consum industrial și consum redus

OZONUL este întrebuințat în marea industrie chimică ca agent puternic de oxidare, ca indicator sau catalizator.

OZONUL își găsește o largă aplicare în petrochimie, deschizînd acestei ramuri industriale noi posibilități.

OZONUL și-a dovedit eficacitatea atît în prepararea apei potabile, cît și la epurarea și dezintoxicarea apelor reziduale.

OZNUL ajută la conservarea alimentelor, este întrebuințat în depozitele frigorifice și la prelucrarea peștelui, deoarece alimentele pot fi conservate într-o atmosferă ozonică la temperaturi mai înalte, obținîndu-se prin aceasta importante economii de energie.

OZONUL are acțiune dezodorizantă și bactericidă și devine un auxiliar important în medicina modernă.

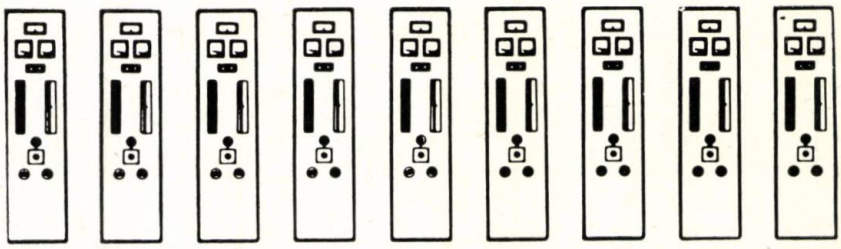
Dispunem de o experiență îndelungată în producerea de instalații pentru gaze tehnice, deci un avantaj de care se bucură și clienții noștri care cumpără generatoare de OZON produse de noi.

Instalațiile noastre de înaltă tehnicitate proiectate după recomandațiile Academiei de Științe din Berlin, lucrează în flux automat continuu. Generatoarele sînt standardizate după principiul elementelor tipizate.

În vederea reducerii cheltuielilor de investiții, instalațiile pot fi livrate pentru a fi montate în aer liber.

Generatoarele pentru laborator și microgeneratoarele sînt transportabile și includ instalațiile de înaltă tensiune și de producere a ozonului.

Lista de livrare a întreprinderii noastre cuprinde cele mai diferite tipuri de generatoare care corespund tuturor domeniilor de utilizare.



PRODUCĂTOR

VEB Maschinenfabrik und Eisengiesserei Wurzen

EXPORTATOR:

chemieanlagen-export-import GmbH

102, Berlin, Rosenstrasse 15
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

VENTILE DEFLECTOARE

pentru medii agresive turnate din oţel rezistent la acizi pentru industria chimică. Presiune nominală 16 şi 40.

ROBINETE DE SINTEZĂ CU VENTIL DE COLŢ PENTRU PRESIUNE ÎNALTĂ

din material S 2 respectiv CK 20 cu flanşe filetate înşurubate, corespunzătoare unei presiuni de lucru pînă la 325 kg/m^2 şi unei temperaturi de la −50 pînă la +230°C.

VENTILE CU BURDUF ÎN CUTE

Ventile de închidere cu burduf în cute pentru industria chimică. Din oţel turnat sau oţel aliat. Presiunea nominală 16.

Producător:

VEB MAGDEBURGER ARMATURENWERKE „KARL MARX"

3011 Magdeburg, Postschliessfach
Republica Democrată Germană

TECHNOCOMMERZ GmbH.

Vă invităm să vizitaţi standul nostru deschis la Tîrgul internaţional de toamnă de la Leipzig 1967, în incinta Expoziţiei tehnice, pavilionul 9 b.

Hidrogenul

materie primă a industriei chimice

AL DCVM 14 67

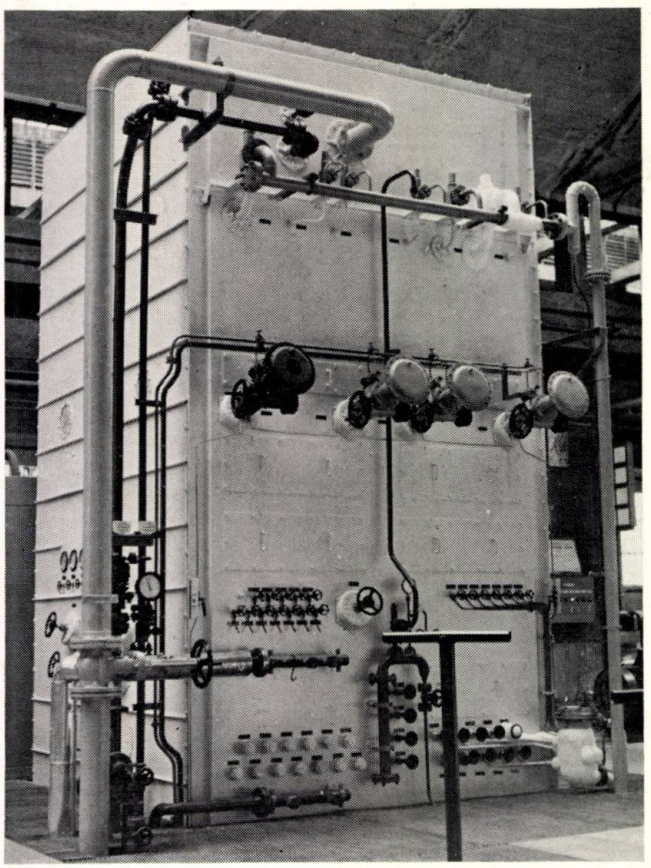
INCREDINŢAŢI ACEASTĂ PROBLEMĂ SOCIETĂŢII

AIR LIQUIDE

Pe baza unei experienţe de peste 60 de ani şi a unor realizări inegalabile în domeniul criogenic, « AIR LIQUIDE » e elaborat procedee pentru recuperarea hidrogenului conţinut în gazele de platformă, de reformare, de purjare de la sinteza amoniacului, etc.

- Puritate : 90-99 %,
- Randament de extracţie : 95-98 %.
- Consumuri reduse (energie şi altele).
- Preţuri de cost scăzute.
- Recuperarea altor elemente constitutive (cum ar fi argonul în gazele de purjare de la sinteza amoniacului).

Purităţi foarte înalte (pînă la calitatea nucleară) pot fi de asemenea obţinute.



Aparat de recuperare a hidrogenului din gazele de purjare de la sinteza amoniacului. Oficiul Naţional Industrial al Azotului.

Consultati constructorii de material din grupa AIR LIQUIDE

FRANTA	DEPARTEMENT CONSTRUCTIONS ET VENTES MECANIQUES 57, Avenue Carnot - (94) - CHAMPIGNY-sur-MARNE. Tél. : 472.97.40 - Telex : CHAMPAL CHAMP 23-884
CANADA	CANADIAN LIQUID AIR Ltd-AIR LIQUIDE CANADA Ltée 1210, Sherbrooke St. West. MONTRÉAL 2 (P.Q.). Tél. : VICTOR 2.5431 - Telex : AIRLIQUID M.T.L. 610 421 3449
ITALIA	SOCIETA PER L'INDUSTRIA DELL'OSSIGENO E DI ALTRI GAS via Capecelatro 69 - MILANO Tél. : 404 09 45 - Telex : OSSIGENO 31-486
JAPONIA	TEIKOKU SANSO KABUSHIKI KAISHA P.O. Box 522 KOBE PORT. Tél. : 67.5501 MINATOGAWA - Telex : T.S.K.K. KOB. 056 222 62

EXTRACTE
SSW PENTRU
ALERGII

Se utilizează în diagnoza și terapia bolilor alergice

Grupele:

- alergii de polen
- componente ale epidermei
- alergene de cameră
- de carne
- pește
- proteine din lactate și ou
- grăsimi
- legume
- fructe
- cereale
- bacterii
- paraziți intestinali

Informații privind exportul produselor farmaceutice din R.D.G. se pot obține prin:

DEUTSCHE PHARMAZIE EXPORT — UND IMPORT-GESELLSCHAFT mbH

Republica Democrată Germană, 117 Berlin, Ottomar-Gechke Str. 2—22

SÄCHSISCHES SERUMWERK KG DRESDEN

Membră a Uniunii Mărcilor depuse pentru produsele farmaceutice și chimice E.V.

GERMED

Acţiunea directă a Neoeserinului asupra sistemului nervos vegetativ nu este numai o condiţie nemijlocită a domeniului larg de întrebuinţare, ci ea determină totodată şi succesele ulterioare, adesea surprinzătoare.

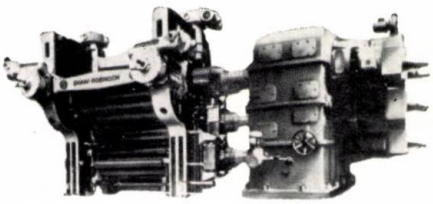
Indicaţii: se foloseşte în terapia de modificare a terenului, în tulburări periferice ale circulaţiei sanguine, în gangrene, ulcus cruris, migrene, tahicardii, maladii obstetrice, maladii ale intestinului şi ale vezicii urinare, înaintea radiografiilor, la testul Soskin şi în amenoree secundare.

ISIS-CHEMIE KG · 95 ZWICKAU

ISIS

Informaţii de export puteţi obţine prin: Deutsche pharmazie export und importgesellschaft, Republica Democrată Germană, 117 Berlin – Köpenick, Ottomar Geschke – Strasse 2/22

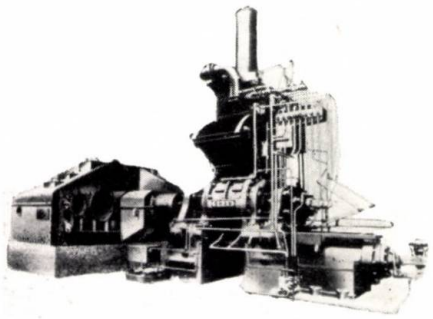
SHAW



Shaw Robinson CALANDRII

Cu toate calitățile necesare unei producții moderne.

rulouri de toate tipurile unanim recunoscute; diametrul rulourilor variază între 6 (125 mm) și 36'' (914,4 mm); lungimea efectivă a ruloului pînă la 100'' (2 540 mm); distanța între rulouri este menținută cu precizie în mod automat; metodă de corectare a îndoirii rulourilor sau a unghiului axial; gresare automată; control electronic al vitezei; prevăzute cu toate dispozitivele moderne de siguranță.

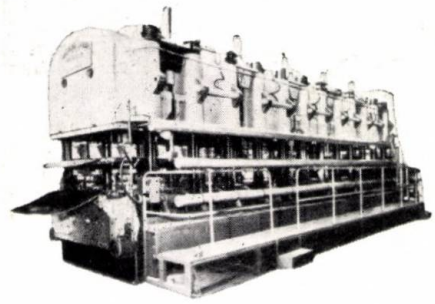


SHAW INTERMIX Mk. 2

Mașină de amestecat, cu malaxor intern, pentru industriile plastice și ale cauciucului. Un model îmbunătățit al unui malaxor care a dat rezultate excelente în trecut.

oferă o producție mai rapidă; o metodă unică de angrenaj al rotorului; amestecare ameliorată, alimentare automată sau semiautomată; descărcare automată; control de precizie al temperaturii.

Pentru prelucrarea stocurilor de anvelope de automobile, a stocurilor de cauciuc, pentru produse din carbon, a deșeurilor din policlorură de vinil, azbest, stocuri de plăci de gramofon, polietilenă etc.

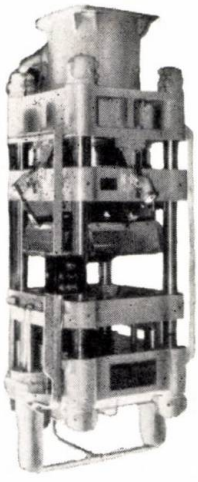


SHAW PRESE DE CURELE

acționate în mod hidraulic pentru fabricarea de curele din cauciuc sau materiale plastice.

noi tipuri bazate pe o experiență îndelungată, cu coloane simple sau duble; sînt la dispoziție modele fabricate în funcție de întrebuințare; pompe hidraulice independente.

Mulaje speciale în dimensiuni pînă la 26′×7′ (11 m×2,13 m); cu presiuni pînă la 4,046 tone metrice, cu toate accesoriile necesare pentru fabricarea curelelor.



SHAW PRESE PENTRU CASETE DE BATERII

acționate în mod hidraulic, cu control automat, dau o producție mărită.

pompa hidraulică independentă duce la o mînuire rapidă și avantajoasă.

Durata ciclului operativ variază de la 2 la 15 min, în funcție de dimensiunea și numărul casetelor de baterii produse.

MAȘINI, FABRICI COMPLETE ȘI PROIECTE PENTRU INDUSTRIA MATERIALELOR PLASTICE ȘI A CAUCIUCULUI

Experiența noastră îndelungată în proiectarea și fabricarea de mașini pentru industria materialelor plastice și a cauciucului ne dă posibilitatea de a pregăti proiecte complete, inclusiv instalarea și punerea lor în funcțiune. Serviciile acestei firme vă stau la dispoziție în întreaga lume

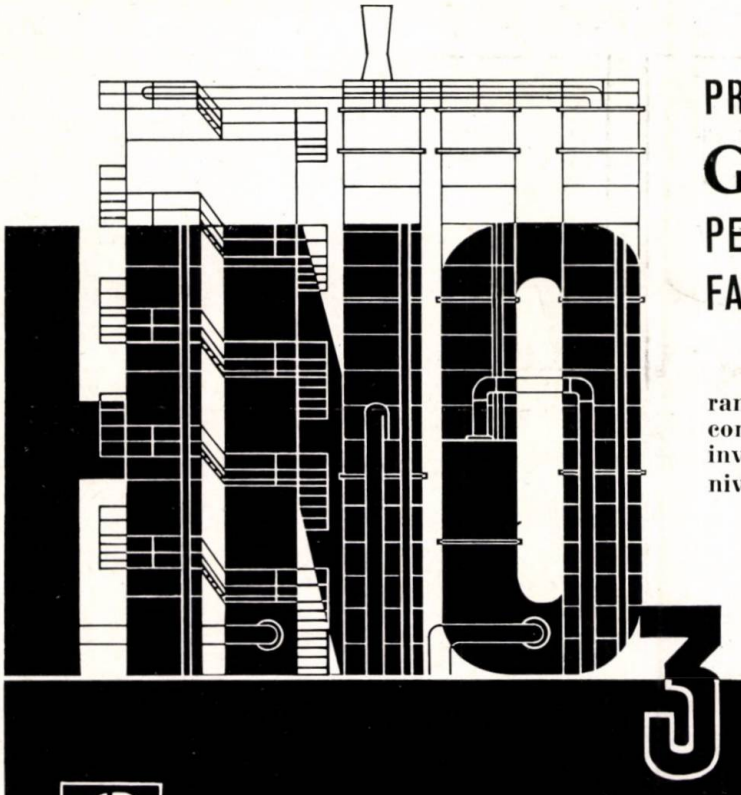
Ingineri pentru industria de materiale plastice și a cauciucului

Francis Shaw

Cereți informații la:

FRANCIS SHAW & CO. LTD. GROUP SALES OFFICE: MANCHESTER 11, ENGLAND
Telegrame: Calender, Manchester. Telefon: 061-223 1313 Telex: 66-357
BIROURI ÎN LONDRA, BIRMINGHAM, CANADA ȘI OLANDA.
AGENȚI ÎN ÎNTREAGA LUME.

P8035



PROCEDEELE

GRANDE PAROISSE

PENTRU :

FABRICAREA ACIDULUI AZOTIC

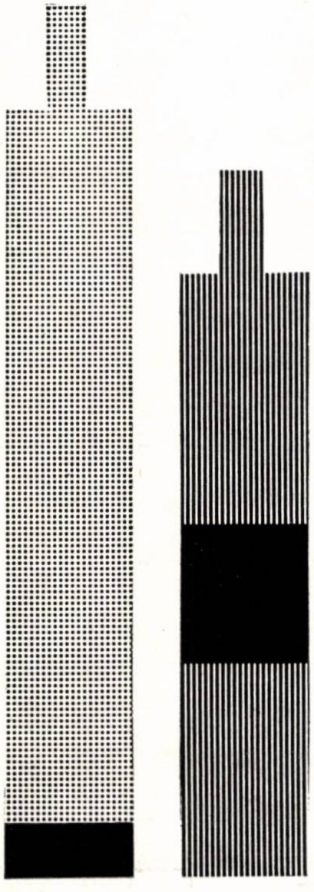
randament ridicat în azot,
concentrație mare de acid,
investiții reduse datorită utilizării a două niveluri de presiune

PUB GP. 35-67

SOCIETE CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE

azote et produits chimiques

8, rue Cognacq-Jay, Paris 7e - FRANCE - Tél. 468-44-30 - Télégr. Granparg - Paris 007 - Télex : 27.716 AIRLIQ.



FABRICA CHIMICĂ BUCIUMENI

Raionul Răcari, Reg. București

produce:

- OXIGEN TEHNIC
  puritate peste 99%
- OXIGEN MEDICINAL
  puritate peste 99,4%

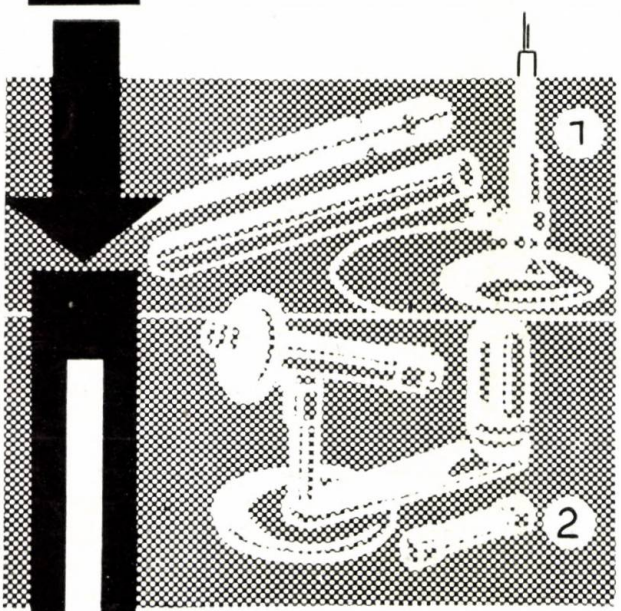
Se poate întrebuința în industrie (sudură), medicină etc.

Metodele de laborator clinic pot fi simplificate şi urgentate

cu ajutorul
chimicalelor de laborator şi preparatelor auxiliare
produse de

FEINCHEMIE K.H. KALLIES KG

836 Sebnitz (Sachsen)
Republica Democrată Germană
Membră a Uniunii mărcilor depuse pentru produse chimice şi farmaceutice e.V.



3

mai simplu
mai repede
şi economic
folosind

BIOPHAN G

pentru determinarea glucozei în urină în special la analizele în serie.

Hîrtii indicatoare pentru diagnosticarea clinică:

BIOPHAN P	Hîrtii indicatoare pentru determinarea Phenyb ketonuriei la noii născuţi.
BIOPHAN C	Hîrtii indicatoare pentru determinarea colinesterozei de ser.
BIOPHAN PAS	Hîrtii indicatoare pentru determinarea p-acid-aminosalicilic din urină.
Uranal	Hîrtie indicatoare pentru determinarea ureii în ser.

Informaţii de export se pot obţine prin:

Deutsche Pharmazie Export- und Importgesellschaft m.b.H. Berlin 117, Berlin-Köpenick, Ottomar-Geschke-Strasse 2/22 Republica Democrată Germană

AURORA

FABRICA DE PRODUSE CHIMICE
BUCUREŞTI

Şos. Viilor nr. 85—87

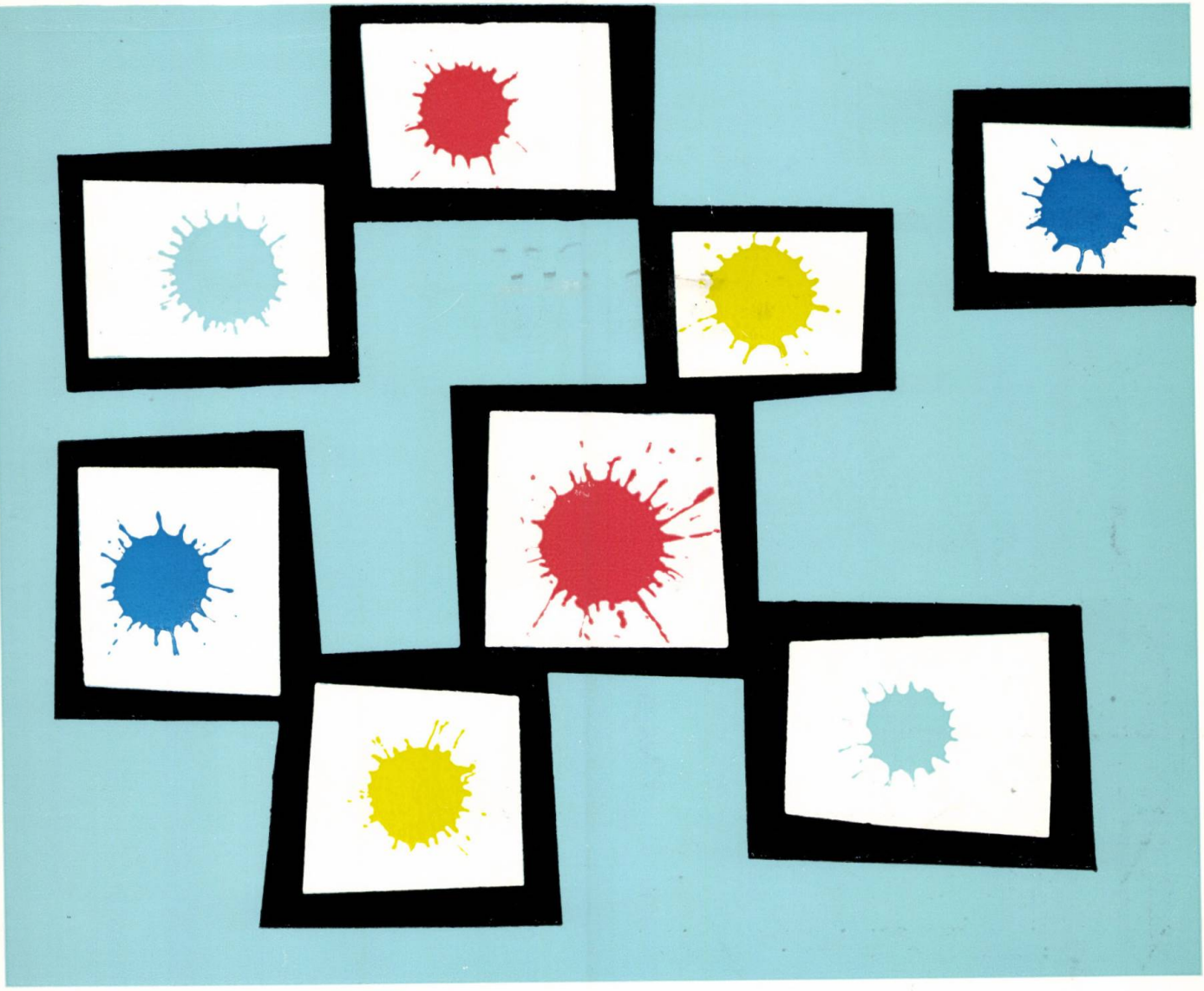
PRODUCE:

ARTICOLE PENTRU BIROU
ŞI PENTRU ŞCOLARI

- Cerneală pentru stilou Student
- Cerneală pentru stilou Super
- Cerneală pentru stilou Pescăruş
- Tuş Student pentru desen
- Tuş Super pentru desen
- Tuş pentru Stampile
- Tuşiere pentru ştampile cauciuc
- Tuşiere pentru port parafă
- Hîrtie copiativă pentru scris (carbon indigo)
- Panglici pentru maşina de scris
- Gumă de lipit lichidă
- Pastă albă de lipit
- Plastilină de modelat
- Acuarele
- Adevinol
- Apredur

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

COLOROM CODLEA



COLORANȚI

pentru industria de textile, pielărie, hîrtie

PIGMENȚI

pentru materiale plastice, lacuri și cerneluri

PRODUSE INTERMEDIARE
HÎRTIE HELIOGRAFICĂ

PRODUSE

ajutătoare pentru industria de cauciuc

COLOROM CODLEA

COLOROM CODLEA COLOROM CODLEA

COMBINATUL PETROCHIMIC
PLOIEȘTI

produit :

ANHYDIDE PHTALIQUE

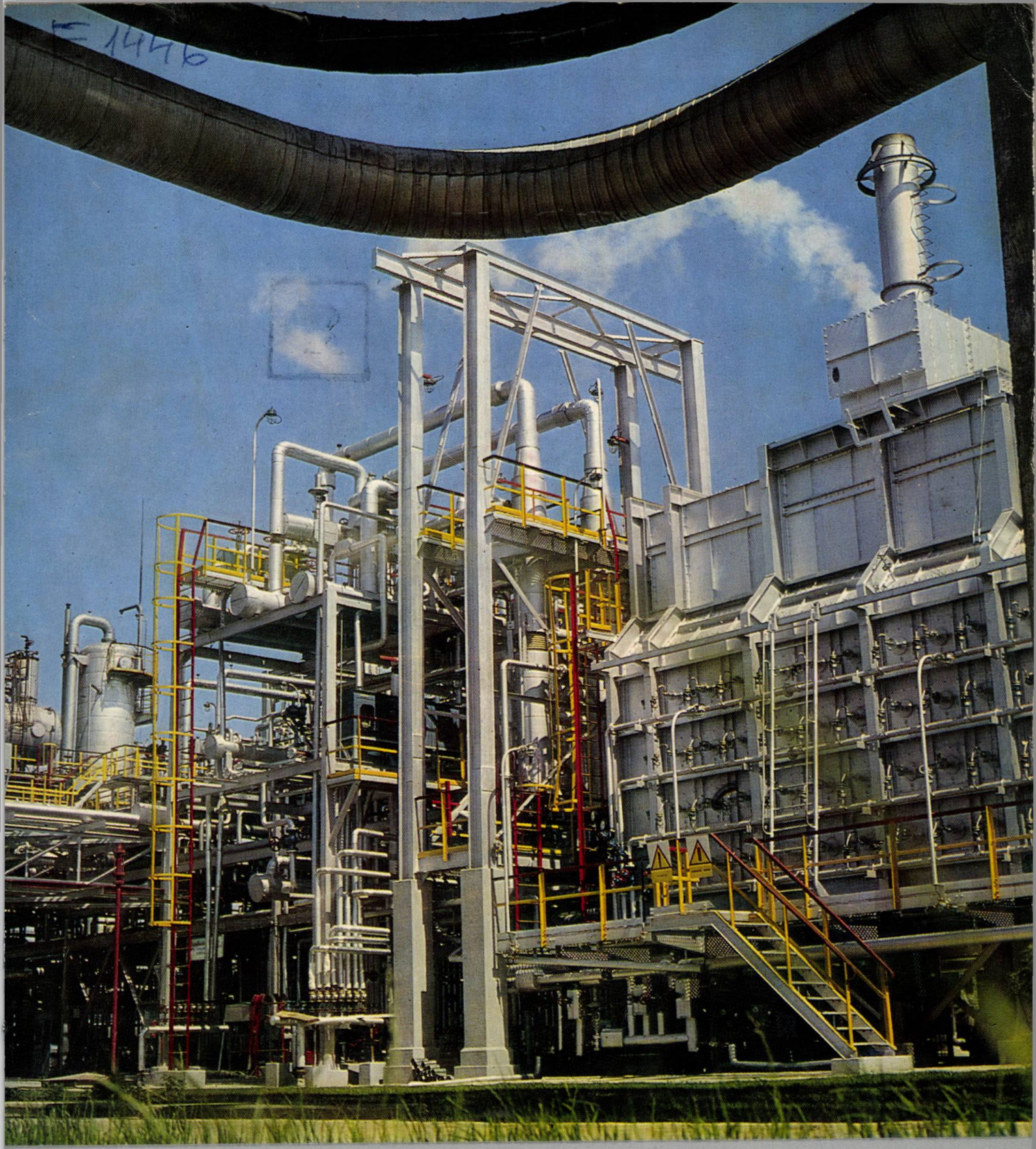
de haute pureté pour :
plastifiants, vernis, tentures

EXPORTATEUR:

CHIMIMPORT

10, Boul, Republicii, Bucarest
Tel. 16.06-36, Telex. 215
Boîte postale 525

E 1446



REVISTA DE CHIMIE

10
OCTOMBRIE 1967
Vol. 18 p. 581—644
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

COMBINATUL PETROCHIMIC PLOIEȘTI

produit

MONOÉTHYLÈNEGLYCOL

pour: synthèses organiques, fibres polyestériques, lîquides anticongélants

EXPORTATEUR:

CHIMIMPORT

10, Boul. Republicii, Bucarest, Tel. 16.06.36
Telex. 215, Boîte postale 525

E 1446

Nr. 10
VOL. 18
O C T.
1 9 6 7

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

A. NASTASI, T. FILOTTI şi M. STOICA 581—586 Cercetări privind oligomerizarea olefinelor inferioare

D. ZĂVOIANU şi FL. COCU 587—590 Cercetări asupra hidrolizei nitrililor. Hidroliza alcalină a unor nitrili şi a amidelor corespunzătoare

M. MAN şi I. PURCĂREA 591—596 Cristalizarea sulfatului de calciu la obţinerea acidului fosforic pe cale umedă din apatită de Kola

D. LEAUA, I. LADAY şi T. BERENYI 597—599 Filtrarea gazelor de la rafinarea termică a plumbului cu scruber spumat

C. GEORGESCU, T. CRIŞAN şi N. BRÎNDAŞ 600—604 Diminuarea efectelor de coroziune produse de apa de răcire prin folosirea de inhibitori

I. NICULA 605—612 Metode analitice termice de calcul al numărului de talere teoretice la superfracţionarea sistemelor binare

I. HERŞCOVICI, P. IONESCU, FL. IVAN şi A. ANASTASIU 613—616 Epurarea unor ape reziduale cu sulfuri

R. POPESCU şi R. IONIŢĂ 617—619 Separarea prin cromatografia de gaze a unor hidrocarburi şi substanţe cu oxigen cu ajutorul 1-pentandecil. 2-naftilcetonei şi a 1-hexodici-2-naftalinei

A. JOLONKOVSKI, FL. BUNUŞ, C. MATYAS, FL. STAICU şi O. MARTIN 620—622 Determinarea cu ajutorul radioizotopului ^{114}In a repartiţiei indiului în procesul de obţinere a zincului

E. VĂRZARU şi A. CORMOŞ 623—626 Metode de analiză a feritelor metalice

PROTECŢIA MUNCII

R. BELU, C. BEŞCHEA şi I. GRIGORESCU 626—628 Determinarea hidrocarburilor aromatice din aer prin cromatografia de gaze

SCURTE COMUNICĂRI

P. GH. ZUGRĂVESCU şi M. A. ZUGRĂVESCU 628—629 Metodă rapidă pentru determinarea bioxidului de sulf

I. WEISSMAN, A. BUTUCELEA şi R. NISTOR 629 Determinarea spectrală a purităţii zincului

CRONICĂ

CR. I. SIMIONESCU şi B. SOLOMON 630—633 Pagini din istoria şcolii româneşti de chimie

DOCUMENTARE

635—642

INFORMAŢII ECONOMICE

643—644

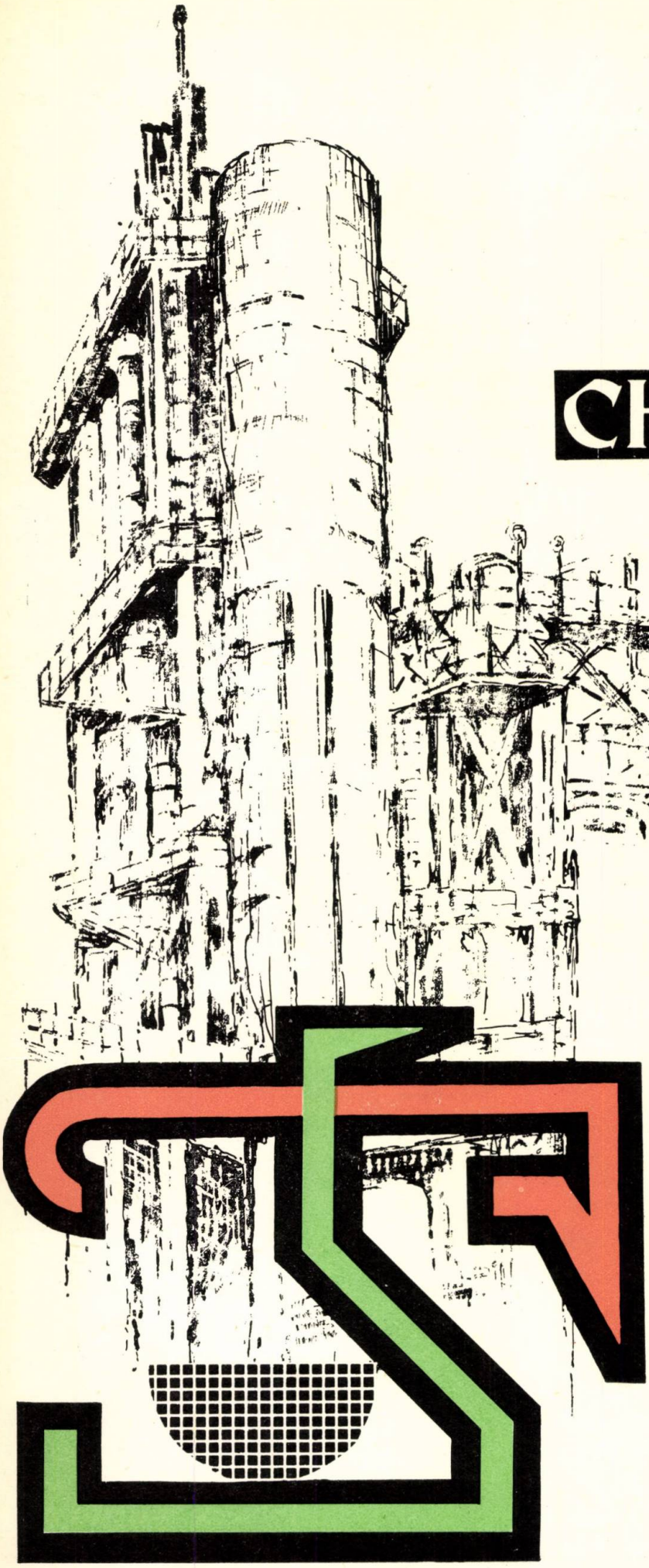
COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe coperta I reprezintă Combinatul Petrochimic Ploeşti, cuptorul de piroliză.

The cover: Petrochemical Combine — Ploeşti. Pyrolisis furnace.

фото на обломке: нефтехимический комбинат в. Плоещть-Пиролиеная печь



CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

PLASTICS MADE IN ROMANIA

according to the latest proceedings of world technique

- polyvinyl chloride (obtained by polymerization either in emulsion or in suspension)
- polystyrene for general use and high impact
- polyethylene by high pressure polymerization
- phenoplaste and aminoplaste moulding powders for general use
- Novolac
- tribasic lead sulphate (stabilizer for polyvinylchloride)

Exporters:

CHIMIMPORT

Bucharest—Romania

10, Republicii Blvd. P.O.B. 525 ✧ Telephone: 16.06.36
Telex: 184 and 185 ✧ Cables: CHIMIMPORT—Bucharest

For prompt information apply to the Romanian Trade Representation

CONTENTS

A. NASTASI, T. FILOTTI and M. STOICA

Researches concerning the oligomerisation of low-grade olefines 581

D. ZĂVOIANU and FL. COCU

Researches concerning the nitryle hydrolysis. The alkaline hydrolisis of some nitryles and corresponding amides.. 587

M. MAN and I. PURCĂREA

The crystallisation of the calcium sulphate in obtaining the phosphoric acid by moist process from the Kola apatite..... 591

D. LEAUA, I. LADAY, T. BERENYI

The filtration of the gases resulting from the thermic rafining of lead scruber by means of a loaming..... 597

C. GEORGESCU, T. CRIŞAN and N. BRÎNDAŞ

Reducing the corrosion effects produced by the cooling water by means of inhibitors 600

I. NICULA

Thermical analytic methods for calculating the number of theoretical plates at the superfractioning of binary systems 605

I. HERŞCOVICI, P. IONESCU, F. IVAN and A. ANASTASIU

The purification of some residual waters with sulphides 613

R. POPESCU and R. IONIŢĂ

The separation of some hydrocarbons and substances with oxygene by means of -1-pentane-decyl-2- naphtylcetone and 1-hexo-dici-2-naphthalene, by chromatography 617

A. JOLONCOVSCHI, FL. BUNUŞ, C. MATYAS, FL. STAICU and O. MARTIN

Determining the indium distribution in the zinc obtention process by means of the $In^{114\,m}$ radioisotope 620

E. VĂRZARU and A. CORMOŞ

Analysis methods for metallic ferrites 623

LABOUR PROTECTION

R. BELU, C. BEŞCHEA and I. GRIGORESCU

Determining the aromatic hydrocarbons in in the air by gas chromatography.. 626

BRIEF REPORTS

P. GH. ZUGRĂVESCU and M. A. ZUGRĂVESCU

A rapid method for the sulphur dioxide determination 628

I. WEISSMAN, A. BUTUCELEA and R. NISTOR

The spectral determination of zinc purity 629

CHRONICLE

CR. I.SIMIONESCU and B. SOLOMON

Pages from the history of the Romanian chemistry school..... 630

DOCUMENTATION 635

ECONOMIC NEWS 643

A. Nastasi, A. Filotti and M. Stoica. **Researches concerning the oligomerisation of low — grade olefines**

The experimental results obtained from stuying the influence of the reaction conditions on the distribution of reaction products in the polymerisation of $C_3 - C_4$ olefines on phosphoric acid catalists on solid support are presented. The researches have been carried out in a continuously running micro-pilot and pilot plant, following as a main product the copolymer (heptan) which is a raw material for synthesis.

The importance of the work conducted is emphasized by the ever increasing demand for high-grade alcohols for plastifiers which are obtained by the oxonation, of high-grade olefines and particularly the isooctylic alcohol obtained from heptane.

On the other side, the use of the olygomers obtained by the process described for manufacturing anionic and non-ionic active agents in additive synthesis and other different syntheses increase the importance of the olygomerisation process. Several correlation solutions of the reaction parameters with the distribution of the reaction products have been established so that various distributions of the olygomers might be obtained in different conditions, according to the utilisation field required by the organic syntheses. It is important to know that the optimum parameters are selected for obtaining as a main product the copolymer (heptenic fraction) from which the plastifier with best qualities, namely diisooctyl-phtalate is obtained.

Rev. Chim. **18**, nr. 10, 1967, p. 581

D.C. 001.891:542.952.6:547.3

D. Zăvoianu and Fl. Cocu: **Researches concerning the nitryle hydrolysis. The alkaline hydrolysis of some nitryles and corresponding amides**

The alkaline hydrolysis of some phenylacetonytriles and phenylacetamides are studied separately in order to follow the influences exerted upon the speed constants and activation parameters.

Nine amides substituted with *n*-alkylic and cycloparaffinic radicals have been subjected to the alkaline hydrolysis, the reaction taking place according to the 2-nd order reaction mechanism. The same effects occurring in the case of the alkaline hydrolysis of the corresponding nitryles have been rendered obvious in the case of amides.

Rev. Chim. **18**, nr. 10, 1967, p. 587

D.C. 001.891:542.938:547.239.22

M. Man and I. Purcărea: **The crystallisation of the calcium sulphate on obtaining the phosphoric acid by moist process from the Kola apatite**

The authors present the crystallisation conditions of calcium sulphate in the phosphoric acid by moist process, the stability of the formed crystal-hydrates as well as several factors determining the size and shape of crystals. Among these, the impurities usually present in the acid and especially the Al_2O_3 (beyond a certain value) control the size and shape of gypsum crystals.

The thermograms, infra-red spectra and the photomicrography of the gypsum cristals resulted from the obtention of the phosphoric acid by moist process from Kola apatite are also discussed.

Rev. Chim. **18**, nr. 10, 1967, p. 591

D.C. 532.78:546.41'226.'661.634.2.

C. Georgescu and T. Crişan: **Reducing the corrosion effects produced by the cooling water by means of inhibitors**

The steel corrosion speed in the water of the industrial cooling system was studied by the method of the wight loss of some carbon steel-made test pieces.

The contribution of the dissolved oxigen, bacteria, aggressive carbon dioxide and dissolved salts (chlorides) to the corrosion occurred in the cooling water has been quantitatively determined. Corrosion inhibitors were used in order to reduce the corrosion effects.

Among the substances tested, the best results were obtained with sodium tripolyphosphate. The minimum dose requisite for markedly reducing the corrosion speed of carbon steel in water corresponds to a residual content of 10 mg P_2O_5/cu m of cooling water. The results obtained in laboratory have been reproduced in a pilot plant.

Rev. Chim. **18**, nr. 10, 1967, p. 600

D.C. 620.197.3

СОДЕРЖАНИЕ

А. НАСТАСИ, Т. ФИЛОТИ и М. СТОЙКА
Исследования по олигомеризации низших олефинов 581

Д. ЗЭВОЯНУ и Ф. КОКУ
Исследования по гидролизу нитрилов. Щелочной гидролиз ряда нитрилов и соответствующих амидов 587

М. МАН и И. ПУРКЭРЯ
Кристализация сульфата кальция при получении фосфорной кислоты влажным способом из кольского апатита..... 591

Д. ЛЯЧА И. ЛАДАЙ, И БЕРЕНИИ
Филтрация газов после термической очистки свинца пенистым скрубером 597

К. ДЖЕОРДЖЕСКУ, Т. КРИШАН и И. БРЫНДАШ
Уменьшение коррозийного действия производимого водой для охлаждения при помощи ингибиторов 600

И. НИКУЛА
Аналитические термические методы расчета числа теоретических талеров при суперфракционировании бинарных систем 605

Ж. ГЕРШКОВИЧ, П. ИОНЕСКУ, Ф. ИВАН, А. АНАСТАСИУ
Очистка ряда сточных вод сульфидами..... 613

Р. ПОПЕСКУ, Р. ИОНИЦЭ
Отделение подредством газовои хроматографии ряда углеводородов и кислородых веществ при помощи 1-пентандецил-2-нафтил-цетона и 1-гескодици-2-нафталина 617

А. ЖОЛОКОВСКИ, А. БУНУШ, К. МАТИАЩ, Ф. СТАЙКУ, О. МАРТИН
Определение при помощи радиоизотопа In 114 м распределения индия в процессе получения цинка 620

Е. ВЭРЗАРУ и А. КОРМОШ
Методы по анализу металлических феритов 623

ЗАЩИТА ТРУДА

Р. БЕЛУ, К. БЕШКЯ и И. ГРИГОРЕСКУ
Анализ ароматических углеводородов из воздуха при помощи газовой хроматографии 626

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

П. ЗУГРЭВЕСКУ и М. ЗУГРЭВЕСКУ
Скоростный метод по определению двуокиси серы 628

И. ВАЙССМАН, А. БУТУЧЕЛЯ и Р. НИСТОР
Спектральное определение чисто ты цинка 629

ХРОНИКА 630

ДОКУМЕНТАЦИЯ 635

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ 643

А. Настаси, Т. Филоти М. Стойка: **Исследования по олигомеризации низших олефинов**

Указываются опытные результаты полученные при изучении влияния условий реакции на расположение продуктов реакции при полимеризации олефинов C_3—C_4 на катализаторах фосфорной кислоты на твердой основе. Исследования проводились на микроопытной и опытной установках непрерывного действия обследуя в качестве основного продукта сополимер (гептен), сырье для оксосинтеза.

Значение проведенных работ заключается во все возрастающей потребности в высших алкоголях для пластификаторов которые получаются посредством оксонирования высших олефинов, в частности изооктилового алкоголя полученного из гептана. С другой стороны, использование олигомеров полученных описанным способом при производстве активных аннионных и неионных агентов в суммированных и в других различных синтезах, увеличивают значение олигомеризационного способа. Описываются также различные решения по корреляции параметров реакции с размещением продуктов реакции таким образом чтобы получить в различных условиях различные расположения олигомеров в зависимости от области применения требуемой органическими синтезами. Важно отметить, что выбраны оптимальные параметры по получению в качестве основного продукта сополимера гептеневой фракции из которой изготовляется пластификатор диизо-октил-фталат с самыми лучшими качествами.

Rev. Chim. 18, nr. 10, 1967, p. 581
Д.К. 001.891 : 542.952.6 : 547.3

Д. Зэвояну и Ф. Коку: **Исследования по гидролизу нитрилов. Щелочный гидролиз ряда нитрилов и соответствующих амидов.**

Изучали отдельно гидролиз ряда фенилацетонитрилов и фенилацетамидов с целью изучения влияния оказываемого на константы скорости и на параметры активации.

Подвергли щелочному гидролизу девять амидов замещенных П-алкиловыми и циклопарафиновыми радикалами, реакция проводилась по механизму реакции II порядка. В случае опыта с амидами выявляются те же эффекты которые происходят при щелочном гидролизе соответствующих нитрилов.

Rev. Chim. 18, nr. 10 1967, p. 587
Д.К. 001.891 : 542.958 : 547,239.22

М. Ман и И. Пуркэря: **Кристаллизация сульфата кальция при получении фосфорной кислоты влажным способом из кольского апатита.**

Описываются условия кристаллизации сульфата кальция из фосфорной кислоты влажным способом, стабильность получаемых кристаллогидратов, а также факторы которые определяют форму и величину кристаллов. Из них обычные примеси имеющиеся в кислоте и в особенности Al_2O_3 выше определенного значения контролирует величину и форму гипсовых кристаллов. В приложении указываются термограммы, инфракрасные спектры и фотомикрографии гипсовых кристаллов получаемых при изготовлении фосфорной кислоты влажным способом из кольского апатита.

Rev. Chim. 18, nr. 10, 1967, p. 591
Д.К. 532.78 : 546.41226 : 661.634.2

К. Джеорджеску Т. Кришан: и Н. Брындаш **Уменьшение коррозийного действия производимого водой для охлаждения при помощи ингибиторов.**

Изучали скорость коррозии стали в воде в промышленной системе охлаждения методом потери в весе ряда образцов изготовленных из углеродистой стали.

Определили количественно долю растворяемого кислорода, бактерии, двуокиси агрессивного углерода и растворяемых солей (хлоридов) при коррозии в охлаждающей воде.

С целью уменьшения эффектов коррозии изучали применение коррозийных ингибиторов. Из испытанных веществ наилучших результатов достигли триполифосфатом натрия. Минимальная доза для значительного снижения скорости коррозии углеродистой стали в воде соответствует остаточному содержанию в 10 мг P_2O_5/дм$_3$ охлаждаемой воды. Результаты полученные в лаборатории повторились на испытательной станции.

Rev. Chim. 18, nr. 10, 1967, p. 600.
Д.К. 532.78 : 546.41'226 : 661.634.2

INHALT

A. NASTASI, T. FILOTTI und M. STOICA

Untersuchungen über die Oligomerisation der minderwertigen Olefine 581

D. ZĂVOIANU und FL. COCU

Untersuchungen in bezug auf die Hydrolyse der Nitrile. Alkalihydrolyse einiger Nitrile und der entsprechenden Amide.... 587

M. MAN und I. PURCĂREA

Kristallisation des Kalziumsulfats bei der Phosphorsäuregewinnung im Nassverfahren aus Kola-Apatit..... 591

D. LEAUA, I. LADAYI, T. BERENYI

Filtrieren der Gase von der thermischen Bleiraffination mit Schaum-Skrubber 597

C. GEORGESCU T. CRIŞAN und N. BRÎDAŞ

Minderung der Korrosionswirkung de Kühlwassers durch Verwendung von Hemmstoffen 600

I. NICULA

Analytische thermische Verfahren zur Berechnung der theoretischen Fraktionierungsböden bei der Superfraktionierung binärer Systeme 605

I. HERŞCOVICI, P. IONESCU, F. IVAN und A. ANASTASIU

Reinigung von Abwässern mit Sulfidegehalt 613

R. POPESCU und R. IONIŢĂ

Abscheidung einiger Kohlenwasserstoffe und Substanzen mit Sauerstoff durch Gaschromatographie mit Hilfe des 1-Pentandezyl-2-Naphtilzetons und des 1-Hexodici-2-Naphtalins 617

A. JOLONKOVSKI, FL. BUNUŞ, C. MATYAS FL. STAICU und O. MARTIN

Bestimmung der Verteilung des Indiums bei der Zinkgewinnung mit Hilfe des Radioisotops In^{114m} 620

E. VĂRZARU und A. CORMOŞ

Analysemethoden der metallischen Ferrite 623

ARBEITSSCHUTZ

R. BELU, C. BEŞCHEA und I. GRIGORESCU

Nachweis der aromatischen Kohlenwasserstoffe in der Luft durch Gaschromatographie 626

KURZREFERATE

P. GH. ZUGRĂVESCU und M. A. ZUGRĂVESCU

Schnellverfahren zur Bestimmung des Schwefeldioxyds 628

I. WEISSMANN, A. BUTUCELEA und R. NISTOR

Spektralbestimmung des Reinheitsgrads des Zinks 629

CHRONIK

CR. I. SIMIONESCU und B. SOLOMON

Seiten aus der Geschichte der rumänischen Chemieschule 630

DOKUMENTATION 635

WIRTSCHAFTSINFORMATIONEN 643

A. Nastasi, T. Filotti und M. Stoica: **Untersuchungen über die Oligomerisation der minderwertigen Olefine**

Es werden die Versuchsergebnisse dargelegt, die bei der Untersuchung des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf die Verteilung der Reaktionsprodukte bei der Polymerisation der Olefine $C_3 - C_4$ auf Phosphorsäurekatalysatoren auf festem Trägerkontakt erzielt wurden. Die Untersuchungen erfolgten in kleinen und normalen Versuchsanlagen mit kontinuierlichem Betrieb. In erster Reihe wurde das Verhalten des Kopolymers Heptan als Ausgangsstoff für die Oxosynthese verfolgt.

Die Arbeiten sind für die Gewinnung einer immer grosseren Anzahl hochwertiger Alkohole für Weichmacher von Bedeutung, die durch die Oxonisierung hochwertiger Olefine, vor allem des aus Heptan gewonnenen Isooktylalkohols erzielt werden. Andererseits erhöht die Verwertung der im dargelgten Verfahren gewonnenen Oligomere die Bedeutung des Oligomerisationsverfahrens bei der Erzeugung anionischer und nichtionischer Wirkstoffe, in der Synthese der Zusätze und in verschiedenen anderen. Synthesen. Es werden ferner eine Reihe weiterer Korrelationslösungen der Reaktionsparameter mit der Verteilung der Reaktionsprodukte dargelegt, wodurch – unter verschiedenen Bedingungen – verschiedenartige Verteilungen der Oligomere im Verhältnis zu dem Anwedungsbereich der betreffenden organischen Synthesen erzielt werden können. Bedeutsam ist ferner der Umstand, dass die Optimalparameter für die vorrangige Gewinnung des Kopolymers, einer Heptanfraktion, festgelegt wurden, aus dem der hochwertige Weichmacher Diisooktylphthalat erzeugt wird.

Rev. Chim. **18**, nr. 10, 1967, p. 581

D.K. 001.891:542.952.6:547.3

D. Zăvoianu und Fl. Cocu: **Untersuchungen in bezug auf die Hydrolyse der Nitrile. Alkalihydrolyse einiger Nitrile und der entsprechenden Amide**

Die Verfasser untersuchen im einzelen die Alkalihydrolyse einiger Phenylazetnitrile und Phenylazetamide im Hinblick auf die Bestimmung ihres Einflusses auf die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsparameter.

Es wurden neun, mit *n*-alkylischen und zykloparaffinischen Radikalen substituierte Amide einer Hydrolyse unterzogen. Die Reaktion erfolgte nach dem Verfahren der Reaktionen zweiter Ordnung. Boi den Amiden wurden die gleichen Wirkungen festgestellt, die bei der Alkalihydrolyse der entsprechenden Nitrile eintreten.

Rev. Chim. **18**, nr. 10, 1967, p. 587

D.K. 001.891:542.938:547.239.22

M. Man und I. Purcărea: **Kristallisation des Kalziumsulfats bei der Phosphorsäuregewinnung im Nassverfahren aus Kola-Apatit**

Es werden die Kristallisationsbedingungen des Kalziumsulfats aus Phosphorsäure im Nassverfahren die Stabilität der gebildeten kristallisierten Hydrate sowie verschiedene Faktoren dargelegt, die die Form und Grösse der Kristalle bestimmen. Davon sind die gewöhnlich in der Säure anzutreffenden Verunreinigungen, vor allem der, einen bestimmten Grenzwert überschreitende Al_2O_3-Gehalt für die Grösse und Form der Gipskristalle bestimmend.

Der Aufsatz enthält ferner die Thermogramme, Infrarotspektren und Mikrophotographien der Gipskristalle, die bei der Gewinnung der Phosphorsäure aus Kola-Apatit im Nassverfahren anfallen.

Rev. Chim. **18**, nr. 10, 1967, p. 591

D.K. 532.78:546.41'226:661.634.2

C. Georgescu T. Crişan: und N. Brîndaş **Minderung der Korrosionswirkung des Kühlwassers durch Verwendung von Hemmstoffen**

Es wurde die Korrosionsgeschwindigkeit des Stahls im Wasser der industriellen Kühlsysteme durch das Verfahren des Gewichtrückgangs von Versuchskörpern aus Kohlenstoffstahl untersucht. Es wurde der quantitative Anteil des gelösten Sauerstoffs, der Bakterien, des aggressiven Kohlendioxyds und der gelösten Salze (Chloride) an der konstanten Korrosion im Kühlwasser festgelegt.

Im Hinblick auf die Herabsetzung der Korrosionswirkung wurde die Verwendung von korrosionshem menden Mitteln untersucht. Von den erprobten Stoffen zeitigte das Tripolynatriumphosphat, die besten Ergebnisse. Die Mindestdosis für die spürbare Verminderung der Korrosionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffstahl im Wasser entspricht dem Rückstandgehalt von 10 mg P_2O_5/dm^3 Kühlwasser. Die im Laboratorium erzielten Ergebnisse wurde in Versuchsanlagen wiederholt.

Rev. Chim. **18**, nr. 10, 1967, p. 600

D.K. 620.197.3

SOMMAIRE

A. NASTASI, T. FILOTTI et M. STOICA
Recherches concernant l'oligomérisation des oléfines inférieures 581

D. ZĂVOIANU et FL. COCU
Recherches sur l'hydrolyse des nitriles. L'hydrolyse alcaline de certains nitriles et des amides correspondantes..... 587

M. MAN et I. PURCĂREA
La crystallisation du sulphate de calcium lors de l'obtention par voie humide de l'acide phosphorique à partir de l'apatite de Kola 591

D. LEAUA, I. LADAY, T. BERENYI
La filtration des gaz provenant du raffinage thermique du plamb par le scruber écumeuxgieux 597

C. GEORGESCU, T. CRIŞAN et N. BRÎNDAŞ
La diminution à l'aide des inhibiteurs des effets de corrosion produits par l'eau de refroidissement 600

I. NICULA
Méthodes analytiques thermiques pour le calcul du nombre des plateaux théoriques au superfractionnement des systèmes binaires 605

J. HERŞCOVICI, P. IONESCU, F. IVAN et A. ANASTASIU
L'épuration de certaines eaux résiduelles aux sulfures 613

R. POPESCU, R. IONIŢĂ
La separation par chromatognaphie pour gaz de certaines hydrocarbures et substance à oxygène à l'aide de la 1-pentane-decil-2-naphtycetone et 1-hexodici-2-naphtalène 617

A. JOLONCOVSCHI, FL. BUNUŞ, C. MATYAS, FL. STAICU et O. MARTIN
La détermination à l'aide du radioisotope $In^{114\,m}$ de la répartition de l'indium dans le processus d'obtention du zinc.... 620

E. VĂRZARU et A. CORMOŞ
Méthodes d'analyse des ferrites métalliques 623

PROTECTION DU TRAVAIL

R. BELU, C. BEŞCHEA et I. GRIGORESCU
La détermination des hydrocarbures aromatiques de l'air par la chromatographie à gaz 626

BRÈVES COMMUNICATIONS

P. GH. ZUGRĂVESCU et M. A. ZUGRĂVESCU
Méthode rapide pour la détermination du bioxide de soufre 628

I. WEISSMAN, A. BUTUCELEA et R. NISTOR
La détermination spectrale de la pureté du zinc 629

CHRONIQUE

CR. I. SIMIONESCU et B. SOLOMON
Moments de l'histoire de l'école roumaine de chimie 630

DOCUMENTATION 635

INFORMATIONS ECONOMIQUES 643

A. Nastasi, T. Filotti, et M. Stoica: **Recherches concernant l'oligomérisation des oléfines inférieures**

Les auteurs présentent les resultats expérimentaux obtenus en étudiant l'influence des conditions de réaction sur la distribution des produits de réaction lors de la polymérisation des oléfines C_3-C_4 sur catalyseurs d'acide phosphorique, sur support solide. Les recherches furent effectuées dans une installation micropilote et pilote à fonctionnement continu, le produit principal à obtenir étant le copolymère (heptane) en tant que matière première pour l'oxosynthèse.

L'importance des travaux effectués s'explique par la demande sans cesse accrue d'alcools supérieurs pour plastifiants, qui s'obtiennement par l'oxonation des oléfines supérieures, notament de l'alcool isooctylique obtenu de l'heptane.

D'autre part, la mise en valeur des oligomères obtenus par le processus mentionné, dans la fabrication des agents actifs anioniques et non-ioniques, dans les synthèses d'additifs et autres synthèses, accroissent l'importance du procédé d'oligomérisation. On présente également plusieurs solutions de corrélation des paramètres de réaction avec la distribution des produits de réaction, afin que l'on puisse obtenir dans des conditions variées différentes distributions des oligomères, en fonction du domaine d'utilisation requis. Il est important de signaler que sont sélectionnés les paramètres optimums pour l'obtention, en tant que produit principal, du copolymère (fraction heptènique) dont on fabrique le meilleur plastifiant, à savoir le diisooctilphtalate.

Rev. Chim. **18**, nr. 10, 1967, p. 581
C.D. 001.891:542.952.6:547.3

D. Zăvoianu et Fl. Cocu: **Recherches sur l'hydrolyse des nitriles. L'hydrolyse alcaline de certains nitriles et des amides correspondantes**

On a étudié séparément l'hydrolyse alcaline de certains phénileacétonitriles phénilacétamides en vue de suivre les influences qui s'exercent sur les constantes de vitesse et les paramètres d'activation.

Ont été soumises à l'hydrolyse alcaline neuf amides substituées par des radicaux *n*-alkyliques et cycloparaffiniques, la réaction ayant lieu selon le mécanisme des réactions du second ordre. Les mêmes effets qui interviennent, lors de l'hydrolyse alcaline des nitriles correspondants furent mis en évidence dans le cas des amides.

Rev. Chim. **18**, nr. 10, 1967. p. 587
C.D. 001.891:542.938:547.239.22

M. Man et I. Purcărea: **La crystallisation du sulfate de calcium lors de l'obtention par voie humide de l'acide phosphorique à partir de l'apatite de Kola**

On présente les conditions dans lesquelles s'effectue la cristallisation du sulfate de calcium de l'acide phosphorique par voie humide, la stabilité des hydrates cristallins formés, ainsi que les différents facteurs qui déterminent la forme et la grosseur des cristaux. Parmi ceux-ci, ce sont les impuretés ordinairement présentes dans l'acide et plus particulièrement Al_2O_3, au delà d'une certaine valeur, qui contrôlent la grosseur et la forme des cristaux de gypse.

On présente également les thermogrammes, les spectres en infra-rouge, ainsi que la photomicrographie des cristaux de gypse, résultés de l'obtention de l'acide phosphorique par voie humide de l'apatite de Kola.

Rev. Chim. **18**, nr. 10, 1967, p. 591
C.D. 532.78:546.41'226:661.634.2

C. Georgescu, T. Crişan: et N. Brîndaş **La diminution à l'aide des inhibiteurs des effets de corrosion produits par l'eau de refroidissement**

On a étudié la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau du système industrie de refroidissement par la méthode de la perte en poids de deux épruvettes confectionnées en acier carbon.

On a déterminé quantitativement la contribution de l'oxygène dissous, des bactéries, du bioxyde de carbonne agressif et des sels dissous (chlorures) à la corrosion constatée dans l'eau de refroidissement. Afin de diminuer les effets de la corrosion on a étudié l'utilisation des inhibiteurs de corrosion. Parmi les substances essayées, les meilleurs résultats ont été obtenus avec le tripolyphosphate de sodium. La dose minimum requise pour une diminution sensible de la vitesse de corrosion de l'acier carbone dans l'eau correspond à la teneur résiduelle de 10 mg P_2O_5/dm^3 d'eau de refroidissement. Les résultats obtenus au laboratoire ont été reproduits dans une installation pilote.

Rev. Chim. **18**, nr. 10, 1967, p. 600
C.D. 620.197.3

A. Nastasi, T. Filotti şi M. Stoica

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

CERCETĂRI PRIVIND OLIGOMERIZAREA OLEFINELOR INFERIOARE

Oligomerizarea olefinelor $C_3 - C_4$ din gazele de rafinării, este larg aplicată pe plan mondial în industrie, atît pentru fabricarea carburanţilor, cît şi pentru producerea de olefine superioare $C_6 - C_{12}$ necesare în industria de sinteză. Metoda de valorificare a olefinelor prin chimizare prezintă interes din punct de vedere economic şi reprezintă un aspect nou al procesului.

În ultimii 15 ani s-au folosit pe scară largă oligomerii $C_6 - C_{12}$ în sinteze de detergenţi anionici şi neionici (de tip polietoxilaţi), în producerea alcoolilor superiori prin oxosinteză, precum şi în sinteze de aditivi ditiofosfaţi şi alte sinteze organice.

În prezent se folosesc din ce în ce mai mult oligomerii $C_6 - C_{12}$, pentru fabricarea prin oxosinteză a alcoolilor izooctilic, izodecilic şi tridecilic. Dintre aceşti alcooli, ponderea cea mai mare o are alcoolul izooctilic fabricat prin oxonarea copolimerului (heptena), care stă la baza fabricării unui plastifiant cu calităţi superioare şi anume diizooctilftalatul [1, 2].

Avînd în vedere domeniul destul de specific al folosirii oligomerilor, polimerizarea olefinelor $C_3 - C_4$ a fost cercetată în diverse ţări pentru găsirea condiţiilor care asigură o selectivitate ridicată.

Cercetările au fost efectuate pe catalizatori de acid fosforic, acid dihidroxifluoroboric, alchilaluminiu [3, 4] urmărindu-se în special obţinerea copolimerului — fracţia heptenică — precum şi obţinerea unei distribuţii a oligomerilor $C_6 - C_{12}$ cît mai favorabilă noilor sinteze.

Unii autori [3, 4], în cercetările efectuate pentru obţinerea copolimerului au lucrat cu amestecuri sintetice de olefine C_3 şi iC_4 sau C_3 şi nC_4 de concentraţii ridicate şi nu cu materii prime de compoziţia celor care rezultă industrial în instalaţiile de fracţionare a gazelor de rafinărie. Din cauza lipsei de informaţii asupra comportării acestor fracţiuni, cercetările care stau la baza acestei lucrări au avut drept scop folosirea materiilor prime industriale, de compoziţia celor obţinute la separarea gazelor de rafinărie, în instalaţii AFG.

Ca urmare a mecanismului de reacţie de tip ionic, la polimerizarea olefinelor $C_3 - C_4$ în prezenţa catalizatorului de acid fosforic se formează un amestec complex de olefine, datorită succesiunii de reacţie de polimerizare. Pe lîngă copolimerul olefinelor $C_3 - C_4$, în produsele de reacţie se găseşte un amestec complex de dimeri, trimeri şi tetrameri. Evitarea formării dimerilor şi trimerilor este practic imposibilă, dar prin alegerea unor condiţii de lucru specifice şi a unor materii prime anumite, se poate limita formarea unor oligomeri superiori.

În faza incipientă a cercetărilor au fost studiate condiţiile de lucru asupra copolimerizării olefinelor $C_3 - C_4$ peste un catalizator de acid ortofosforic pe suport de kieselguhr. Rezultatele obţinute în urma cercetărilor au dovedit că acest catalizator prezintă o selectivitate destul de slabă. În condiţii de lucru optime, folosind o materie primă cu raportul $C_3 : C_4$ de 2,5, la temperatura de 220°C, presiunea 40 at şi viteza volumară 2,5 m^3/m^3 catalizator oră, distribuţia produselor de reacţie a fost următoarea: fracţiunea C_6''* 6% gr., fracţiunea C_7'' (produs principal) 2% gr., fracţiunea C_8'', 15% gr., fracţiunea C_9'' 3 15% gr., fracţiunea $C_{10}'' - C_{11}''$ 17% gr., fracţiunea C_{12}'', 14% gr. şi peste fracţiunea C_{12}'', 10% gr. După cum se vede, distribuţia este destul de eterogenă, iar fracţiunea heptenică nu depăşeşte 23% gr. [5].

În continuare, urmărind obţinerea unei selectivităţi mai ridicate în copolimer, s-a studiat oligomerizarea folosind catalizatorul de acid fosforic pe suport de silice. Rezultatele obţinute experimental fac obiectul acestei lucrări, care are drept scop principal determinarea influenţei condiţiilor de lucru asupra distribuţiei produselor de reacţie, la copolimerizarea materiilor prime cu diverse rapoarte $C''_3 : C''_4$ folosind catalizator de acid fosforic pe suport de silice, urmărindu-se în special obţinerea copolimerului (fracţiunea heptenică).

I. PARTEA EXPERIMENTALĂ

A. Catalizatorul experimentat

Un catalizator utilizat pe scară largă pentru producerea de oligomeri ai fracţiunilor nesaturate $C_3 - C_4$, este cel de acid fosforic pe suport de kieselguhr. În ultimul timp au început să fie folosiţi şi catalizatori de acid fosforic pe suport de silice şi cărbune activ, deoarece ei posedă o mai bună rezistenţă mecanică şi selectivitate.

Depunerea acidului fosforic pe suport solid (kiesselguhr, silice sau cărbune activ) rezolvă proble-

*) În cuprinsul lucrării hidrocarburilor olefinice s-au notat C_n''

mele de coroziune, care sînt deosebit de greu de rezolvat în cazul folosirii acidului fosforic lichid.

După cum s-a menţionat, cercetările din această lucrare s-au efectuat folosindu-se un catalizator de acid fosforic pe suport de silice importat din Republica Federală a Germaniei cu următoarele caracteristici: dimensiunile suportului, 4 × 15 mm (extrus), densitatea, 0,845 g/cm³, conţinut de H_3PO_4, 50%.

Acest catalizator a dovedit o selectivitate mai ridicată decît a unui catalizator de acid fosforic depus pe kiesselguhr, care a fost încercat într-o serie de experimentări precedente.

B. Materia primă

În cercetările expuse, s-au folosit ca materii prime gaze de rafinărie de la instalaţiile de fracţionare a gazelor de cracare catalitică, cracare termică şi cocsare întîrziată. Fracţiunile C_3 şi C_4 colectate separat, au fost amestecate pentru obţinerea de materii prime cu un raport între C_3'' şi total C_4'' de la 0,4 pînă la 2,5. Întrucît raportul C_3'' : C_4'' reprezintă unul din parametrii cei mai importanţi ai procesului despre care există foarte puţine date în literatura de specialitate a fost necesar ca variaţia raportului componenţilor reactivi să cuprindă un domeniu mai larg.

Deoarece sulful legat anorganic şi organic are o acţiune prohibitivă asupra catalizatorului, materiile prime au fost desulfurate pînă la un conţinut de 30 mg sulf mercaptanic/Nm³. S-a constatat că un conţinut chiar mai redus de compuşi cu sulf îmbunătăţeşte conversia.

Diminuarea activităţii catalizatorului de către compuşi cu sulf, nu este ireversibilă.

În tabela 1 este dată compoziţia materiilor prime utilizate în experimentările care folosesc catalizator H_3PO_4/silice.

Din analiza datelor din tabela 1 se observă că, în materiile prime conţinutul de nesaturate variază între 40 şi 45% gr., aşa cum rezultă în general în gazele de rafinărie. De asemenea, la majoritatea materiilor prime, în fracţiunea butenică a predominat $1C_4''$. Raportul între nC_4'' şi iC_4'' a fost la majoritatea materiilor prime aproximativ constant, în jur de 2,15, în afară de materia primă cu raportul C_3'' : C_4'' de 0,75, la care raportul nC_4'' : iC_4'' a ajuns la valoarea 3.

C. Descrierea instalaţiilor

Experimentările au fost efectuate pe o instalaţie-micropilot de laborator cu mers continuu şi pe o instalaţie-pilot cu capacitatea de 15 kg/h, gaze lichefiate $C_3 - C_4$.

1. *Instalaţia micropilot*

Instalaţia este compusă din reactor tubular încălzit electric cu capacitatea utilă de 0,6 kg catalizator, vas-tampon pentru materia primă lichefiată, pompă de alimentare, sistem de hidratare pentru catalizator şi vas de separare a produsului de reacţie de gazele efluente.

Experimentarea a decurs în proces continuu existînd posibilitatea schimbării parametrilor de lucru în timpul funcţionării. Cercetările efectuate pe instalaţia de laborator au avut drept scop stabilirea influenţei compoziţiei materiei prime şi a diverşilor parametri, asupra distribuţiei produselor de reacţie. Experimentările care au dat rezultate favorabile, au fost reluate în instalaţia-pilot, pentru confirmarea parametrilor experimentaţi şi a bilanţului. În continuare se prezintă rezultatele obţinute în instalaţia-micropilot şi confirmate în instalaţia-pilot.

2. *Instalaţia-pilot*

Pentru a asigura condiţii izoterme de lucru, reactorul instalaţiei-pilot a fost construit dintr-un tub de

Tabela 1

COMPOZIŢIA MATERIILOR PRIME FOLOSITE LA POLIMERIZAREA OLEFINELOR $C_3''-C_4''$ PE CATALIZATOR H_3PO_4/SILICE

Componenţi	Materia primă							
	$C_3'' : C_4'' = 0,5$, % gr.		$C_3'' : C_4'' = 0,75$, %gr.		$C_3'' : C_4'' = 1,1$, % gr.		$C_3'' : C_4'' = 1,4$, % gr.	
C_1	—		—		—		—	
C_2	0,47		0,38		1,1		1,80	
C_3	22,60		31,42		32,00		29,56	
C_3''	13,62		19,00		23,50		27,20	
iC_4	3,00		5,10		4,27		4,70	
nC_4	33,00		18,49		18,22		18,00	
$1C_4''$	11,59		16,30		8,16		8,38	
iC_4''	8,46		6,33		6,67		6,00	
t_2C_4''	4,10		1,78		3,56		2,60	
		7,26		2,98		6,08		4,40
C_2C_4''	3,16		1,20		2,52		1,80	
Raport C_3'': total C_4''	0,5		0,744		1,12		1,40	
Raport C_3'': nC_4''	0,725		0,98	1	1,65		2,06	
Raport C_4'': iC_4''	2,20		3,05		2,16		2,10	
Total nesaturate	40,93		44,61		44,4		45,94	

dimensiunile tuburilor reactorilor tubulari izotermi industriali (2''), prevăzut cu manta prin care circulă agentul de preluare a căldurii de reacție. Capacitatea instalației este de 15 kg/h gaze lichefiate $C_3 - C_4$, asigurîndu-se operarea în mers continuu.

În linii mari instalația-pilot este compusă din următoarele părți principale:

— vase de depozit și sistem de amestecare și omogenizare a materiei prime;

— instalația de desulfurare a fracțiunilor $C_3 - C_4$;

— pompe pentru alimentare cu materia primă;

— sistem de alimentare cu apă pentru hidratarea catalizatorului;

— reactor cu preîncălzitor;

— vas de separare a produsului de reacție;

— instalația de stabilizare a produsului de reacție.

Încălzirea reactorului se realizează cu abur saturat din rețeaua de 32 at.

Produsele de reacție după stabilizare în coloana de stabilizare a instalației sînt separate pe fracțiuni în coloane de laborator. În general, instalația-pilot reproduce întocmai instalațiile industriale, exceptînd numărul de reactoare (unul față de 32) și separarea pe componenți a produselor de reacție.

3. *Analiza produselor*

Pentru stabilirea distribuției produselor de reacție, s-a fracționat produsul lichid pe coloane cu aproximativ 20 de talere teoretice.

Fracțiunile au fost colectate între următoarele limite: fracțiunea C_6'' i-75°C; fracțiunea C_7'', 75—100°C; fracțiunea C_8'', 100—125°C; fracțiunea C_9'' 125—145°C; fracțiunea $C_{10}'' - C_{11}''$, 145—170°C; fracțiunea $C_{12}'' +$ peste 170°C.

Pentru a exprima gradul de transformare al materiei prime în produse de polimerizare lichide, la toate experimentările a fost calculată conversia în % gr. față de olefinele din materia primă.

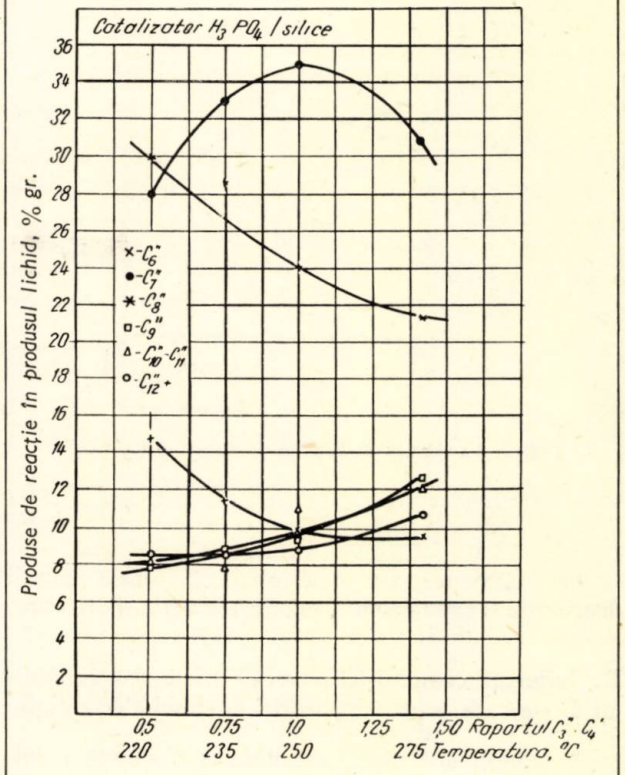


Fig. 1. Distribuția produselor de reacție în produsul lichid, în funcție de raportul C_3'' : C_4'' și temperatură.

O altă caracteristică calculată a fost selectivitatea, care reprezintă conținutul din fracțiunea C_7'' față de produsul lichid de reacție.

Randamentul de fracțiune heptenică reprezintă produsul dintre selectivitate și conversie.

Tabela 2

DISTRIBUȚIA PRODUSELOR DE REACȚIE ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL $C_3'' : C_4''$ ȘI TEMPERATURĂ, LA PRESIUNEA DE 40 AT ȘI VITEZA VOLUMARĂ DE 2, 5 $\frac{\text{vol. m. p.}}{\text{vol. cat.x h}}$

Fracțiune	Limite de distilare °C	$C_3'' : C_4'' = 0,5$ Temp. max. 225°C		$C_3'' : C_4'' = 0,75$ Temp. max. 238°C		$C_3'' : C_4'' = 1$ Temp. max. 250°C		$C_3'' : C_4'' = 1,4$ Temp. max. 265°C	
		% gr. în produsul lichid	% gr. față de olefinele din materia primă	% gr. în produsul lichid	% gr. față de olefinele din materia primă	% gr. în produsul lichid	% gr. față de olefinele din materia primă	% gr. în produsul lichid	% gr. față de olefinele din materia primă
C_6''	i— 75	14,7	11,76	11,5	8,97	9,8	8,20	9,5	6,26
C_7''	75—100	28,0	22,40	33,00	25,79	35,0	29,60	30,9	20,50
C_8''	100—125	29,9	23,92	28,6	22,89	24,1	20,20	21,3	14,10
C_9''	125—145	7,8	6,24	8,9	6,94	9,5	7,88	12,6	8,30
C_{10}''—C_{11}''	145—170	8,2	6,56	7,8	6,07	11,0	9,25	12,0	7,90
C_{12}''+	peste 170	8,5	6,80	8,6	6,39	8,8	7,37	10,7	6,94
pierderi		2,9	2,32	1,6	1,56	1,8	1,50	3,0	1,98
	Total, %	100,0		100,0		100,0		100,0	
Conversia, % gr.		80		78		84		66	

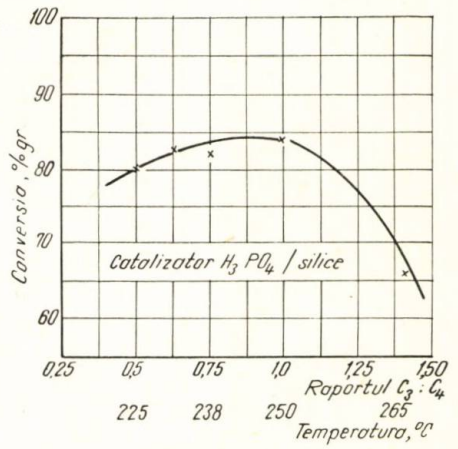


Fig. 2. Conversia în funcție de raportul $C_3'' : C_4''$.

De asemenea s-a determinat în unele cazuri distribuția și randamentul celorlalte fracțiuni olefinice.

D. Influența compoziției materiei prime și a condițiilor de operare, asupra repartiției produselor de reacție.

În continuare, sînt prezentate și discutate rezultatele obținute la copolimerizarea olefinelor $C_3 - C_4$ folosind catalizator acid fosforic pe suport de silice avînd drept scop obținerea copolimerului ca produs principal.

1. *Influența compoziției materiei prime*

Compoziția materiei prime are o deosebită importanță în obținerea copolimerului ca produs principal. Raportul dintre propenă și butenele din amestec, notat prin raportul $C_3'' : C_4''$, s-a dovedit a fi unul din factorii principali care influențează repartiția polimerilor din produsele de reacție.

Pentru obținerea unor conversii și selectivități ridicate, s-a constatat că trebuie corelat raportul $C_3'' : C_4''$ cu temperatura.

Cu creșterea raportului $C_3'' : C_4''$, temperatura trebuie ridicată pentru a mări conversia și selectivitatea, întrucît crește în amestec componentul mai puțin reactiv.

În tabela 2 și figura 1 este dată distribuția olefinelor $C_6 - C_{12}$ în produsul lichid față de olefinele din materia primă, în funcție de raportul $C_3'' : C_4''$ și temperatura corespunzătoare selectivității maxime. În aceeași tabelă și în figura 2 este trecută conversia obținută în funcție de raportul $C_3'' : C_4''$ și temperatură.

Toate rezultatele prezentate sînt date la presiunea de 40 at și viteza volumară de 2,5 h^{-1}.

Analizînd datele redate în tabela 2 și figura 1, rezultă că în cazul catalizatorului H_3PO_4/silice — la creșterea raportului $C_3'' : C_4''$ de la valoarea 0,5 și pînă la 1 și a temperaturilor corespunzătoare de la 225°C pînă la 250°C — conținutul de fracțiune heptenică în produsul lichid crește de la 28% gr. pînă la 35% gr.

Conținutul în fracțiune C_8'' scade cu creșterea raportului $C_3'' : C_4''$, în timp ce fracțiunea C_9'' și $C_{10}'' - C_{11}''$ cresc aproape linear. Scăderea conținutului de fracțiune C_8'' și creșterea conținutului în fracțiunea C_9'' se datoresc creșterii propenei din materia primă (raportul $C_3'' : C_4''$ crescător) concomitent cu creșterea temperaturii, ceea ce are ca efect și creșterea oligomerilor mai grei, $C_{10}'' - C_{11}''$ și C_{12}^{+}.

Analizînd variația conversiei din figura 2 se observă că se obține conversie maximă tot la raportul $C''_3 : C''_4 = 1$ și la temperatura de 250°C, după care conversia începe să scadă cu creșterea raportului $C''_3 : C''_4$ și a temperaturii.

Pentru valori ale raportului $C''_3 : C''_4 > 1$, la care temperatura corespunzătoare conținutului maxim de heptenă este de 250°C, atît selectivitatea cît și conversia și deci randamentul de heptenă scad, datorită necesității ridicării temperaturii la valori prea ridicate (275°C).

În urma cercetării distribuției produselor de reacție reiese că între catalizatorul cu suport de silice prezentat și catalizatorul cu suport de kiesselguhr există deosebiri de comportare.

Compoziția materiei prime pentru selectivitatea și randamentul optim în cazul catalizatorului H_3PO_4/silice, corespunde la rapoarte $C''_3 : C''_4$ mai scăzute (între 0,5 și 1,4), datorită diminuării diferenței vitezei de reacție a olefinelor C_3, nC_4 și iC_4.

În cazul catalizatorului H_3PO_4/kiesselguhr, diferența mare de reactivitate între componenții C_3, nC_4, iC_4 duce la necesitatea unei diluții mari a componentului mai reactiv, astfel încît raporturile optime se situează la valori între 2 și 5.

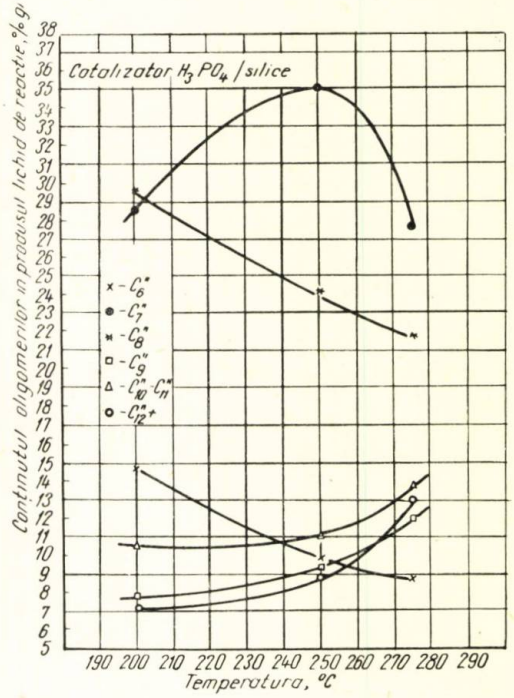


Fig. 3. Distribuția produselor de reacție în funcție de temperatură.

Tabela 3

DISTRIBUȚIA PRODUSELOR DE REACȚIE ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ LA POLIMERIZAREA UNEI MATERII PRIME CU RAPORT $C_3'' : C_4'' = 1$ PE CATALIZATOR DE H_3PO_4/SILICE

Fracțiunea	Limite de distilare, °C	Distribuția produselor de reacție*		
		temperatura 200°C, % gr.	temperatura 250°C, % gr.	temperatura 275 °C, % gr.
C_6''	i— 75	14,6	9,8	8,7
C_7''	75—100	28,5	35,0	27,7
C_8''	100—125	29,5	24,1	21,9
C_9''	125—145	7,8	9,5	12,0
$C_{10}'' - C_{11}''$	145—170	10,5	11,0	13,9
C_{12}''	peste 170	7,1	8,8	12,9
pierderi	—	2,0	1,8	2,9

* Distribuția produselor de reacție a fost luată față de produsul lichid la presiune și viteză volumară constante.

Ca o consecință a celor discutate se poate releva selectivitatea mai ridicată a catalizatorului H_3PO_4/silice pe care se obține în condițiile optime aproximativ 70% gr. dimeri și numai 30% gr. produse mai grele, în timp ce pe catalizatorul H_3PO_4 kiesselguhr proporția de dimeri era de 40—45% gr., iar oligomerii mai grei ajungeau la 55—60% gr.

2. *Influența temperaturii la compoziție constantă a materiei prime*

Influența temperaturii a fost parțial discutată anterior, fiind legată de compoziția materiei prime. Pentru a prezenta influența temperaturii asupra distribuției produselor de reacție, în cazul aceleiași materii prime, se dau rezultatele obținute pentru materia primă corespunzătoare raportului $C_3'' : C_4'' = 1$ la care s-au obținut rezultatele cele mai bune (tabela 3, fig. 3).

Se observă că distribuția produselor de reacție prezintă o variație destul de accentuată în funcție de temperatură, cel mai puternic influențate fiind fracțiunile C_7'' și C_8''.

La temperatura de 250°C, s-a obținut conținutul cel mai ridicat de heptenă, 35% gr. Peste această temperatură apare o scădere pronunțată în copolimeri și dimeri, concomitent cu creșterea oligomerilor mai grei (C_9'', $C_{10}'' - C_{11}''$ și $C_{12}''+$).

La temperaturi < 250°C, distribuția produselor de reacție se schimbă, favorizînd creșterea dimerilor în detrimentul fracțiunilor olefinice mai grele. La 190—200°C, crește destul de accentuat dimerul butilenelor (fracțiunea C_8''), în mai mică măsură dimerul propenei, în schimb fracțiunea heptenică nu depășește 28,5% gr.

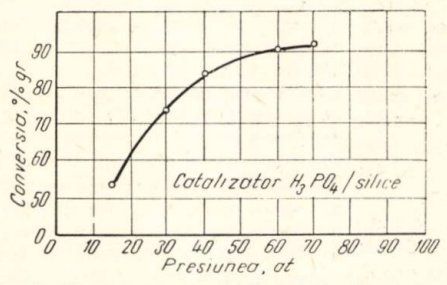


Fig. 4. Variația conversiei în funcție de presiune.

3. *Influența presiunii*

În experimentările efectuate pe catalizatorul de acid fosforic pe suport de silice, presiunea a fost variată între 30 și 60 at pentru trei din materiile prime studiate. Pentru materia primă optimă, corespunzătoare raportului $C''_3 : C''_4 = 1$, presiunea a fost variată între 15 și 70 at.

În urma studierii efectului presiunii, s-a constatat că ea are o influență directă asupra conversiei. La temperaturi optime, pentru materiile prime descrise, creșterea presiunii peste 40—50 at duce la selectivități mai mici, totodată cu conversii mai ridicate. Crește formarea de trimeri și tetrameri în detrimentul copolimerului (fracțiunea heptenică). La presiuni mai scăzute, chiar la selectivitate mai ridicată, randamentul în copolimer este scăzut din cauza micșorării sensibile a conversiei.

Pentru a ilustra acestea, în figura 4 este redată variația conversiei în funcție de presiune pentru materia primă cu raportul $C_3'' : C_4'' = 1$, în domeniul 15—70 at.

Analizînd curba din figura 4, reiese creșterea puternică a conversiei în domeniul 15—40 at. Peste presiunea de 40 at creșterea se diminuează, iar în domeniul 60—70 at creșterea conversiei nu depășește 3% gr., astfel încît conversia nu compensează în aceste domenii scăderea conținutului de copolimer.

Sub 40 at variația presiunii afectează puternic conversia, astfel încît randamentul de heptenă este în scădere.

4. *Influența vitezei volumare*

Viteza volumară exprimată prin raportul volum materie primă/volum catalizator × oră, a fost studiată pe un interval relativ îngust între valoarea 1,5 și 3,5. La temperaturile și presiunile optime arătate, pentru majoritatea materiilor prime rezultatele cele

mai favorabile s-au obținut la valori ale vitezei volumare de 2,5—3 h^{-1}.

La prelungirea timpului de contact corespunzător vitezelor sub 2^{h-1}, conversia crește, însă selectivitatea scade prin creșterea conținutului de trimeri, tetrameri și chiar oligomeri mai grei. Astfel, în cazul scăderii vitezei volumare de la 2,5 la 1 h^{-1}, pentru materia primă cu raportul $C''_3 : C''_4 = 1$, la temperatura de 250°C și presiunea 40 at, are loc o creștere de conversie de la 84 la 91% gr., cu o scădere de 6% gr. în fracțiunea heptenică (de la 35% la 29% gr.).

Creșterea vitezei volumare peste $3,5^{h-1}$, la operare fără recirculare, duce la o scădere apreciabilă a conversiei, care influențează negativ randamentul de heptenă.

II. CONCLUZII

— Rezultatele obținute la copolimerizarea olefinelor $C_3 — C_4$ folosind catalizator de acid fosforic pe suport de silice, au scos în relief selectivitatea mai ridicată a acestui tip de catalizator, față de cea mai mare parte a catalizatorilor de acid fosforic pe suport solid.

— Folosind o materie primă cu raportul $C_3 : C_4$ echimolecular la 250°C, 40 at și viteza volumară de $2,5^{h-1}$ se obține în cazul catalizatorului cu suport de silice prezentat, o selectivitate de 35% gr. fracțiune C_7'' în produsul lichid.

— Distribuția produselor de reacție la copolimerizarea olefinelor $C_3 — C_4$ folosind catalizator de acid fosforic pe suport de silice indică o acțiune catalitică specifică a acestui catalizator, prin obținerea cu predilecție a dimerilor și formarea unor cantități foarte mici de oligomeri mai grei. Dimerii olefinelor $C_3 — C_4$ și copolimerul se situează între 65—70% gr., iar oligomerii peste 170°C nu depășesc — în condiții optime — 8% gr.

— Din cele discutate, se consideră recomandabilă utilizarea catalizatorului H_3PO_4/silice în cazul în care se pune accent pe obținerea de fracțiuni olefinice $C_6'' — C_9''$, cu preponderență fracțiunea C_7'' pentru oxosinteză.

Bibliografie

1. Kenneth, A., Kobe, and Mc. Ketta, Jh. În: Advances in Petroleum Chemistry and Refining, 1, Interscience publishing,New-York, 1958, p. 460.
2. * * * În: Chem. Eng. News, 13, 1963, p. 104.
3. Ipatieff, V. N., Schaad, R. E. În: Ind. Eng. Chem., 37, 1945, p. 362.
4. Brooks, B. T. The Chemistry of Petroleum Hidrocarbons, III, Reinhold publishing Corporation, New-York, 1955, p. 238.
5. Nastasi, A. V., Filotti, T., Mazăre, T. și Costache, V. A doua sesiune de comunicări a Institutului PETROCHIM-Ploiești, 25 noiembrie 1963.

△ △ △

Activitatea Laboratorului de toxicologie, din cadrul Combinatului chimic Borzești, cuprinde: cercetarea sistematică a potențialului nociv la toate locurile de muncă din secțiile combinatului, analize biologice de mercur și plumb pentru toți salariații care vin în contact cu aceste metale sau cu combinațiile lor, verificarea și reglarea sistemelor de ventilație mecanică din secțiile productive și auxiliare; determinarea concentrațiilor de amestecuri explozibile înaintea executării unor operații cu foc.

Pe întreg teritoriul combinatului s-au stabilit 550 puncte de recoltare a aerului ce poate fi poluat cu una sau mai multe din cele 56 substanțe chimice care intervin în procesele de producție. Rezultatele cercetării potențialului nociv la toate locurile de muncă din combinat sînt înaintate secțiilor pentru stabilirea măsurilor de reducere a noxelor sub concentrațiile admise prin normele republicane de protecția muncii. Pentru unele secții rezultatele determinărilor sînt înaintate policlinicii din combinat în vederea corelării lor cu examenele medicale ce se fac personalului din secțiile respective.

În secțiile unde se lucrează cu mercur, analizele făcute trimestrial sînt înaintate policlinicii pentru depistarea celor expuși la îmbolnăvire. Pe această cale s-a ajuns la concluzia că lucrătorii care spală cisternele de leșie vin în contact cu vaporii de mercur și în consecință trebuie să lucreze cu echipament de protecție corespunzător acestor locuri de muncă. Numai în cursul acestui trimestru au fost executate 400 de analize de mercur.

Laboratorul de toxicologie este înacadrat cu personal care verifică permanent starea de funcționare a sistemelor de ventilație din combinat și eficiența acestor sisteme. De asemenea, laboratorul este dotat cu aparatură capabilă să înregistreze prezența amestecurilor de gaze explozibile din atmosferă și cu personalul necesar manipulării acestor aparate. Numărul de determinări executate în cursul acestui trimestru trece de două mii.

D. Zăvoianu şi Fl. Cocu

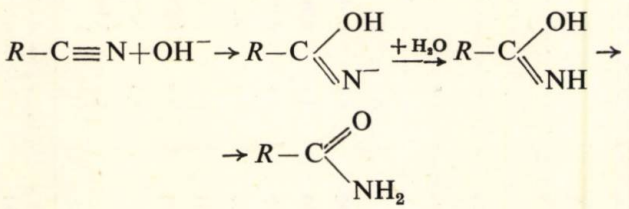
Hidroliza alcalină a unor nitrili şi a amidelor corespunzătoare

Într-o serie de lucrări [1, 2, 3], s-a studiat viteza de hidroliză alcalină a unor acetonitrili substituiţi urmărind, pe de o parte, influenţa gradului de substituire al nitrililor, iar pe de altă parte studiind unele efecte sterice şi inductive care se manifestă în această hidroliză prin compararea vitezelor şi a parametrilor de activare. În aceste cercetări hidroliza nitrililor a fost studiată pînă la acizi ca o reacţie unică, determinînd cantitatea de amoniac degajată. Degajarea de amoniac se produce numai la hidroliza completă a nitrilului şi este consecinţa a două reacţii consecutive: hidroliza de la nitril la amidă şi hidroliza ulterioară a amidei la acid.

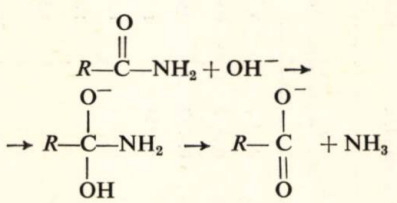
Pentru a aduce o contribuţie, pe de o parte, la lămurirea mecanismului hidrolizei alcaline a nitrililor, iar pe de altă parte la cunoaşterea cineticii reacţiilor consecutive, în această lucrare se studiază, comparativ, hidroliza unor nitrili (hidroliza globală la acid) şi hidroliza amidelor corespunzătoare.

Prima serie de cercetări corespunde mersului întregului proces de hidroliză, iar a doua serie corespunde numai mersului ultimei etape de hidroliză. Astfel de studii nu se găsesc în literatura de specialitate decît sporadic şi sînt făcute, de cele mai multe ori, dintr-un alt punct de vedere.

După cum a arătat R e m i c k [4] mecanismul hidrolizei alcaline a nitrililor poate fi reprezentat prin următoarea schemă:



În mod analog se poate admite pentru hidroliza alcalină a amidelor următorul mecanism:



Dacă aceste scheme sînt corecte, se cere, atît pentru hidroliza nitrililor cît şi a amidelor, ca pe atomul de carbon al funcţiunii să fie o densitate electronică mică. Ca urmare, se vor observa şi pentru amide aceleaşi influenţe ca şi pentru nitrili, şi anume substituenţii care măresc densitatea electronică pe atomul de carbon al funcţiunii amidă vor micşora viteza de hidroliză, iar cei care vor micşora această densitate vor mări viteza de hidroliză. Controlul acestei ipoteze se va putea face printr-un studiu comparativ al vitezelor de hidroliză al nitrililor şi amidelor respective.

De asemenea, aceste cercetări comparative arată dacă efectele de împiedicare sterică observate la nitrili se constată şi pentru amidele corespunzătoare.

În această lucrare s-au studiat următoarele amide: fenilacetamida, etilfenilacetamida, propilfenilacetamida, butilfenilacetamida, amilfenilacetamida, hexilfenilacetamida, heptilfenilacetamida, octilfenilacetamida şi ciclopentilfenilacetamida. Sinteza lor s-a făcut după metoda lui F. C o c u [5] prin saponificarea nitrililor respectivi cu acid polifosforic.

Viteza de hidroliză alcalină a fost urmărită prin dozarea amoniacului degajat la anumite intervale de timp după tehnica experimentală cunoscută [1]. Rezultatele obţinute sînt date în tabelele 1—2, semnificaţia coloanelor fiind următoarea:

t — timpul exprimat în ore;
x — cantitatea de amoniac degajat la momentul t, exprimată în mol/l;
$a - x$ — concentraţia de nitril, exprimată în moli/l;
$b - x$ — concentraţia de KOH izoamilică, exprimată în moli/l;
k_2 — constanta de viteză a reacţiilor de ordinul II, calculată după ecuaţia:

$$k = \frac{1}{t}\,\frac{1}{b-a}\,\ln\frac{a\,(b-x)}{b\,(a-x)}$$

Discutarea rezultatelor

Examinînd datele cuprinse în tabelele 1—2, se constată că şi în cazul reacţiei de hidroliză alcalină a amidelor se aplică ecuaţia reacţiilor de ordinul II cu mase neechivalente, ceea ce dovedeşte că treapta determinantă de viteză a reacţiei o constituie atacul nucleofil al ionului oxidril asupra atomului de carbon al grupării funcţionale amidă.

Tabela 1

HIDROLIZA AMIDELOR LA 99,8°C; $a = 0{,}2480$ mol/l; $b = 0{,}9980$ mol/l

Fenilacetamida		Etilfenilacetamida		Propilfenilacetamida		Butilfenilacetamida		Amilfenilacetamida		Hexilfenilacetamida		Heptilfenilacetamida		Octilfenilacetamida		Ciclopentil-fenilacetamida	
t	x	t	x	t	x	t	x	t	x	t	x	t	x	t	x	t	x
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,25	0,0349	0,5	0,0353	0,66	0,0344	0,5	0,0276	0,5	0,0286	0,5	0,0257	0,5	0,0311	0,1	0,0060	0,75	0,0050
0,5	0,0801	0,7	0,0520	0,8	0,0423	0,75	0,0401	0,75	0,0410	0,75	0,0386	0,75	0,0474	0,33	0,0120	1,5	0,0095
0,7	0,1095	1	0,0678	1	0,0493	1	0,0510	1	0,0530	1	0,0506	1	0,0609	0,5	0,0180	2,25	0,0146
1	0,1317	1,25	0,0797	1,1	0,0567	1,25	0,0606	1,25	0,0635	1,25	0,0606	1,25	0,0777	0,66	0,0236	3	0,0196
1,25	0,1538	1,75	0,0997	1,33	0,0632	1,5	0,0706	1,5	0,0740	1,5	0,0735	1,5	0,0916	0,8	0,0291	3,75	0,0236
				1,5	0,0702	1,75	0,0802			1,75	0,0841	1,75	0,1017	1	0,0346		
				1,66	0,0772									1,11	0,0387		
														1,33	0,0428		
$k_{mediu} = 0{,}792 \pm$ $\pm$ 0,01 l/moli. h;		$k_{mediu} = 0{,}316 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h ;		$k_{mediu} = 0{,}230 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}235 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}248 \pm$ $\pm$ 0,01; l/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}235 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}303 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}150 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}027 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h	

Tabela 2

HIDROLIZA AMIDELOR LA 117°C; $a = 0{,}2480$ mol/l; $b = 0{,}9980$ mol/l

Fenilacetamida		Etilfenilacetamida		Propilfenilacetamida		Butilfenilacetamida		Amilfenilacetamida		Hexilfenilacetamida		Heptilfenilacetamida		Octilfenilacetamida		Ciclopentil-fenilacetamida	
t	x	t	x	t	x	t	x	t	x	t	x	t	x	t	x	t	x
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,25	0,1037	0,66	0,0992	0,8	0,0750	0,33	0,0388	0,33	0,0379	0,33	0,0335	0,16	0,0167	0,33	0,0306	0,25	0,0050
0,4	0,1517	0,8	0,1159	1	0,0893	0,5	0,0589	0,5	0,0566	0,5	0,0498	0,33	0,0335	0,5	0,0454	0,5	0,0100
0,5	0,1555	1	0,1309	1,1	0,1006	0,66	0,0772	0,66	0,0729	0,66	0,0699	0,5	0,0542	0,66	0,0582	0,75	0,0150
0,7	0,1714	1,1	0,1453	1,3	0,1103	0,8	0,0959	0,8	0,0887	0,8	0,0779	0,66	0,0641	0,8	0,0701	1	0,0180
		1,3	0,1597	1,5	0,1185	1	0,1115	1	0,1003	1	0,0859	1	0,0800	1	0,0820	1,25	0,0220
		1,5	0,1703	1,6	0,1267	1,1	0,1245	1,1	0,1123	1,1	0,0954			1,1	0,0889		
				1,8	0,1344			1,3	0,1243	1,3	0,1038						
				2	0,1411												
$k_{mediu} = 2{,}080 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}831 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}488 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}627 \pm$ $\pm$ 0,01, l/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}545 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}458 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}446 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}415 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h;		$k_{mediu} = 0{,}079 \pm$ $\pm$ 0,01 l/mol. h	

Tabela 3

Nitrilul	$k_{99,8°C}$ l/mol. h	$k_{117°C'}$ l/mol. h	$E_{kcal/mol}$	$\Delta,H^{\neq}_{kcal/mol}$	$\Delta,S^{\neq}_{u.e.}$	Amida	$k_{99,8°C'}$ l/mol. h	$k_{117°C'}$ l/mol. h	$E'_{kcal/mol}$	$\Delta H^{\neq}$ $\Delta S^{\neq}$
$C_6H_5—CH_2—CN$	0,505	1,221	14,8	14,1	—38	$C_6H_5CH_2CONH_2$	0,792	2,080	16,7	15,9 —32
$C_6H_5—CH(C_2H_5)—CN$	0,316	0,600	10,8	10	—50	$C_6H_5CH(C_2H_5)CONH_2$	0,316	0,831	16,3	15,5 —35
$C_6H_5—CH(C_3H_7)—CN$	0,121	0,250	12,2	11,5	—48	$C_6H_5CH(C_3H_7)CONH_2$	0,230	0,468	12	11,2 —47
$C_6H_5—CH(C_4H_9)—CN$	0,082	0,256	19,1	18,4	—30	$C_6H_5CH(C_4H_9)CONH_2$	0,235	0,627	16,5	15,7 —35
$C_6H_5—CH(C_5H_{11})—CN$	0,138	0,423	18,8	18,1	—30	$C_6H_5CH(C_5H_{11})CONH_2$	0,248	0,545	13,2	12,4 —44
$C_6H_5—CH(C_6H_{13})—CN$	0,119	0,308	15,9	15,2	—38	$C_6H_5CH(C_6H_{13})CONH_2$	0,235	0,458	14,2	13,4 —41
$C_6H_5—CH(C_7H_{15})—CN$	0,157	0,329	12,4	11,7	—47	$C_6H_5CH(C_7H_{15})CONH_2$	0,303	0,446	11,3	10,5 —48
$C_6H_5—CH(C_8H_{17})—CN$	0,106	0,295	17,2	16,4	—35	$C_6H_5CH(C_8H_{17})CONH_2$	0,150	0,415	17,2	16,4 —34
$C_6H_5—CH(C_5H_9)—CN$	0,019	0,058	18,9	18,1	—30	$C_6H_5CH(C_5H_9)CONH_2$	0,027	0,079	18,2	17,4 —34

Pentru a avea o privire de ansamblu și pentru a putea face o mai bună comparație între nitrili și amide, în tabela 3 s-au reunit valorile constantelor de viteză, energiilor de activare, entalpiilor de activare și entropiilor de activare ale nitrililor și amidelor corespunzătoare.

Urmărind variația constantelor de viteză cu creșterea numărului de atomi de carbon ai substituentului n-alchilic, se constată în ambele serii de reacții o scădere netă a constantelor pentru primii termeni cu radicalii etil și propil, pentru ca în continuare la termenii superiori constantele de viteză să aibă valori foarte apropiate între ele. În general se constată că valorile constantelor de viteză pentru amide sînt mai mari decît pentru nitrilii corespunzători, energiile de activare prezentînd o ușoară scădere în cazul amidelor.

Parametrii de activare

Dacă se reprezintă grafic entalpia de activare $\Delta^{H\neq}$ în funcție de entropia de activare $\Delta^{S\neq}$ pentru seria amidelor (fig. 1), se obține o linie dreaptă caracteristică, corespunzătoare relației liniare izocinetice:

$$\Delta^{H\neq} = 23{,}33 + 232{,}9\ \Delta^{S\neq}$$

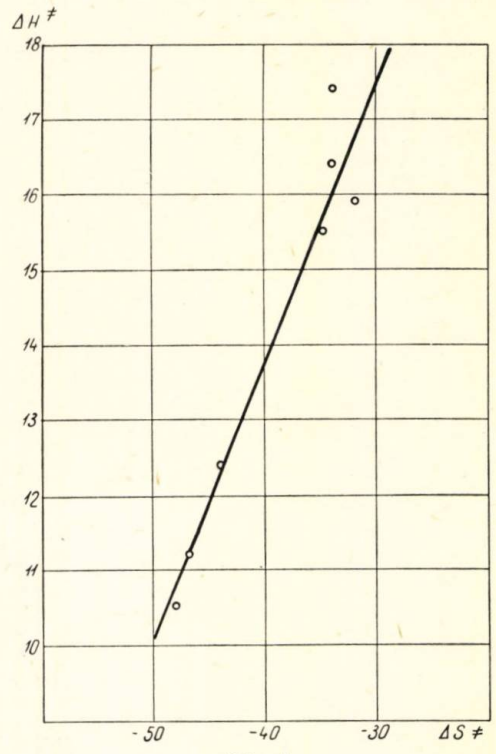


Fig. 1

După cum s-a arătat într-o notă anterioară [3], la hidroliza alcalină a nitrililor respectivi s-a calculat următoarea relație izocinetică:

$$\Delta^{H\neq} = 30{,}5 + 399{,}3\ \Delta^{S\neq}$$

Influența substituenților asupra entropiei de activare și entalpiei de activare

Din datele cuprinse în tabela 3 se observă, în general, că atît entropia de activare cît și entalpia de activare pentru seria amidelor prezintă o comportare puțin diferită de cea constatată pentru seria nitrililor corespunzători.

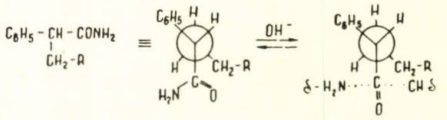
Astfel, înlocuirea hidrogenului din α cu radicalii etil și propil determină o scădere a entropiei de activare și entalpiei de activare datorită efectului de volum care produce îngrădirea libertății de mișcare a radicalilor legați de centrul de reacție.

În cazul butilfenilacetamidei, entropia de activare și entalpia de activare suferă o ușoară creștere față de propilfenilacetamidă, probabil datorită inhibiției sterice a solvatării provocate de configurația spațială deosebită a radicalului n-butil. Pentru termenii superiori amil, hexil, heptil, efectul de volum predomină asupra efectului de inhibiție sterică a solvatării, entropia de activare și entalpia de activare scăzînd substanțial. În cazul amidei cu radical octil, comportarea la hidroliză este foarte asemănătoare cu cea a nitrilului corespunzător, valorile entropiei de activare și entalpiei de activare prezentînd din nou un maxim.

Interesantă pare a fi comportarea ciclopentilfenilacetamidei, care este foarte asemănătoare cu aceea a nitrilului respectiv, valorile entropiilor de activare și entalpiilor de activare fiind foarte apropiate între ele.

În general, din compararea la hidroliza alcalină a amidelor și nitrililor respectivi, se poate aprecia că în seria amidelor starea inițială este mai apropiată din punct de vedere energetic de starea de tranziție, din cauza aglomerării moleculei în apropierea centrului de reacție chiar în starea inițială. Astfel, probabil că se poate explica comportarea puțin diferită de a amidelor, care a fost arătată.

În cazul seriei amidelor se poate reprezenta trecerea de la starea inițială la starea de tranziție prin următoarele formule proiective ale lui Newman:

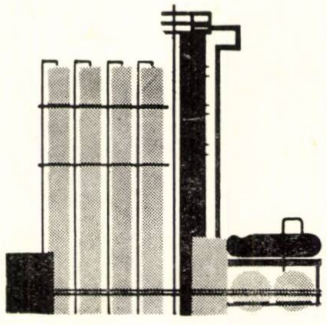


În concluzie se poate aprecia că și în cazul amidelor au loc aceleași influențe asupra vitezei de reacție ca și în cazul nitrililor corespunzători, mecanismul hidrolizei alcaline a amidelor fiind analog cu cel al hidrolizei alcaline a nitrililor.

Universitatea București, Facultatea de chimie, Catedra de chimie organică

Bibliografie

1. Angelescu, E. Vasiliu, G., Zăvoianu, D. și Nan, F. În: Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., București, 3, 1961, p. 459.
2. Angelescu, E., Vasiliu, G. și Zăvoianu, D. În: Rev. chim. Acad. R.P.R. 2, 1962, p. 655.
3. Zăvoianu, D. și Cocu, F. În: Revue de Chimie, Acad. Republicii Socialiste România, 8, 1967, sub tipar.
4. Remick, A. E. În: Electronic interpretation in Organic Chemistry, ed. II-a, New York, John Wiley 1949, p. 424.
5. Cocu, F. În: Rev. Chim., 17, 1966, p. 740.



Marinela Man şi Ileana Purcărea

CRISTALIZAREA SULFATULUI DE CALCIU LA OBŢINEREA ACIDULUI FOSFORIC PE CALE UMEDĂ DIN APATITA DE KOLA

Creşterea necesarului de îngrăşăminte, precum şi progresele rapide realizate atît pe linia tehnologiei cît şi a aparaturii necesare fabricării acidului fosforic au făcut ca producţia acestuia să atingă în anul 1965 în ţările capitaliste 7 mil. t. P_2O_5. Aceasta reflectă nu numai creşterea corespunzătoare a necesarului de îngrăşăminte, dar mai ales schimbările calitative care au survenit în ceea ce priveşte sortimentele, precum şi posibilitatea de a recupera şi folosi produsele secundare, în primul rînd uraniul.

Din producţia totală de acid fosforic pe cale umedă, peste 90% se consumă la fabricarea îngrăşămintelor şi mai puţin de 10% la obţinerea sărurilor de fosfor.

Bazele fizico-chimice ale procesului

Descompunerea rocii fosfatice cu acid sulfuric în prezenţa acidului fosforic este o reacţie eterogenă de suprafaţă. În soluţia acidă au loc reacţia între ionii H^+ şi PO_4^{3-} cu formarea acidului fosforic puţin disociat şi reacţia ionilor SO_4^{2-} şi Ca^{2+} cu formarea cristalohidraţilor de sulfat de calciu [1]. În aceste condiţii acidul fosforic nu se neutralizează cu produsele de reacţie şi este exclusă posibilitatea formării crustelor de fosfat de calciu care să frîneze reacţia de dizolvare.

Procesele care au loc la atacul cu acidul sulfuric sînt: dizolvarea, reacţia chimică, transferul reactantului (H_2SO_4) prin volum, transferul produsului de reacţie ($CaSO_4$) de la suprafaţă în volum şi apariţia germenilor de cristale în întreg volumul fazei lichide. Ţinînd seamă de viteza de difuziune a ionilor de hidrogen din faza lichidă către suprafaţa particulelor de fosfaţi şi a ionilor de calciu din stratul-limită în faza lichidă, stadiul limitativ al operaţiei de dizolvare îl constituie transferul reactantului (H_2SO_4) în volumul de lichid. În acest caz, viteza de reacţie este dată de următoarea ecuaţie caracteristică:

$$r = k_t\ (C_v - C_s),$$

în care:

r este viteza de reacţie;

k_t — constanta vitezei de reacţie pentru temperatura t;

C_v — concentraţia în H_2SO_4 în volumul de fază lichidă;

C_s — concentraţia în H_2SO_4 la suprafaţa de reacţie rocă/acid.

La descompunerea apatitei cu acid fosforic, pînă la un conţinut de 30—33% P_2O_5, în fază lichidă are loc o creştere a numărului de ioni de hidrogen pe unitatea de volum; deci viteza de dizolvare este în creştere. Datorită scăderii gradului de disociere al acidului fosforic, peste concentraţia în P_2O_5 arătată, se micşorează numărul de ioni de hidrogen pe unitatea de volum şi viteza de dizolvare scade.

Fiind o reacţie de suprafaţă, viteza de dizolvare este direct proporţională cu suprafaţa granulelor. În practica industrială, roca fosfatică are o fineţe caracterizată printr-un reziduu de 10—15% pe sita de 0,15 mm.

Impurităţile prezente în acidul fosforic umed reduc treptat disocierea acidului fosforic, micşorînd corespunzător viteza de reacţie.

Pentru a crea circulaţia turbulentă a lichidului, în vederea asigurării difuziunii reactanţilor şi a produselor de reacţie în întreaga masă, este necesar ca viteza periferică a agitatoarelor să fie de 4—6 m/s, iar raportul L : S în pulpă să varieze între 2,5 şi 3,5:1.

În condiţii industriale, randamente mari de descompunere se ating în 1—1,5 ore chiar pentru roci fosfatice greu reactive. Totuşi, viteza de descompunere nu este unicul factor care determină durata procesului. Aceasta depinde de încă o serie de factori, printre care condiţiile de formare a cristalelor de sulfat de calciu uşor de filtrat şi spălat constituie unul important.

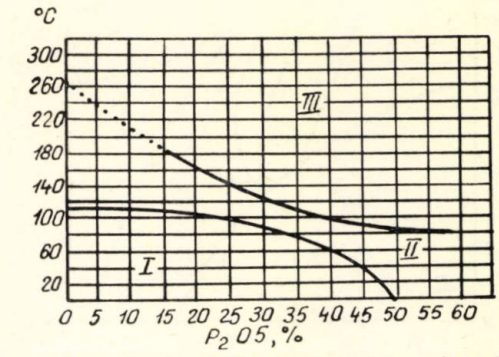


Fig. 1. Zone de existenţă a $CaSO_4$, $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$ şi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$:

I — anhidrit metastabil, α-semihidrat instabil, dihidrat stabil; *II* — anhidrit stabil, α-semihidrat instabil, dihidrat metastabil; *III* — anhidrit stabil, α-semihidrat metastabil, dihidrat instabil.

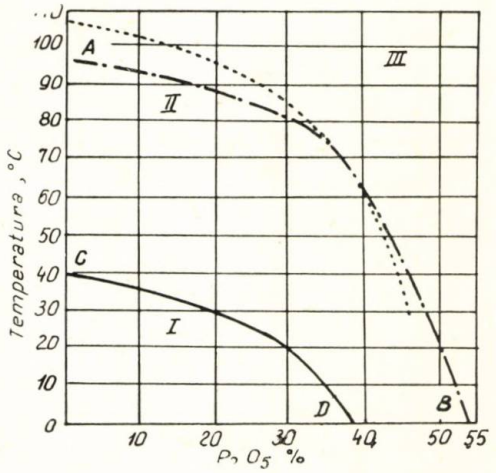


Fig. 2. Zonele de transformare ale sulfatului de calciu precipitat în soluție de acid fosforic în funcție de temperatura și de concentrația mediului:

I — dihidrat stabil, anhidrit metastabil, α-semihidrat nestabil; *II* — anhidrit *II* stabil, dihidrat metastabil, α-semihidrat nestabil; *III* — anhidrit *II* stabil, α-semihidrat, metastabil; dihidrat nestabil.

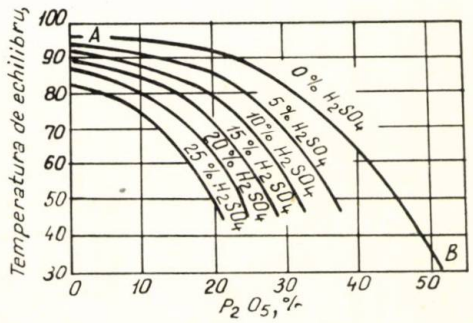


Fig. 3. Diagrama de echilibru dihidrat-α-semihidrat în amestec de acid fosforic și acid sulfuric.

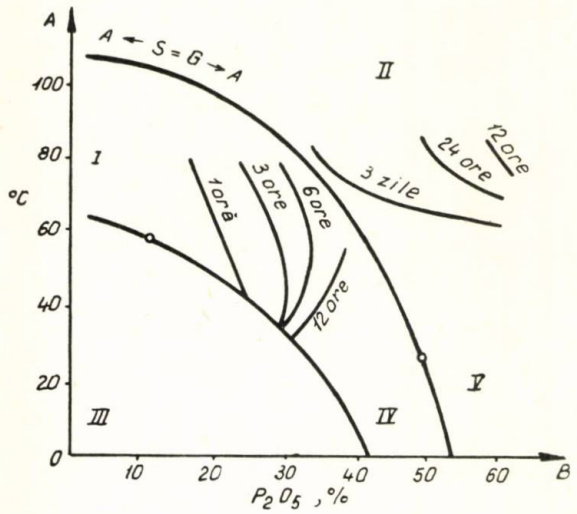


Fig. 4. Izocronele perioadelor de transformare a semihidratului în gips și anhidrit.

Cristalizarea sulfatului de calciu

În sistemul $CaO-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$ [2] natura cristalohidratului sulfatului de calciu precipitat, stabilitatea acestuia, precum și transformările ulterioare care au loc depind de conținutul în P_2O_5 al soluției în care are loc precipitarea, de temperatura acesteia, precum și de timpul de rămînere a acestuia în soluția respectivă, conform figurii 1.

La o anumită concentrație și temperatură, este stabil acel cristalohidrat de sulfat de calciu care posedă o solubilitate minimă.

Stabilitatea celor trei cristalohidrați ai sulfatului de calciu, precum și transformările suferite de formele metastabile în funcție de temperatură și de concentrația în P_2O_5 a soluției sînt arătate în figura 2.

Din diagrama din figura 2 reiese că:

— în toate condițiile de temperatură și concentrație în P_2O_5, sulfatul de calciu precipită sub formă de semihidrat nestabil;

— semihidratul nestabil format inițial se transformă mai încet sau mai repede în gips sau anhidrit, în funcție de condițiile de temperatură și de concentrație.

Curba *AB* și mai ales zona *II*, avînd o mare importanță practică la fabricarea acidului fosforic umed, au fost mult studiate, stabilindu-se variația acestora la diferite concentrații în acid sulfuric, așa cum se întîmplă în instalația industrială.

Așa cum rezultă din figura 3, mărind concentrația fazei lichide în acid sulfuric, curba de echilibru între dihidrat și α-semihidratul nestabil se deplasează în jos, micșorînd zona *I* din figura 1.

Transformarea α-semihidratului cuprinde două faze distincte, și anume [3, 4]:

— perioada latentă de transformare, în care timp are loc acumularea centrelor de cristalizare a fazei noi;

— perioada de cristalizare a fazei noi, care corespunde cu timpul transformării propriu-zise a unei faze în cealaltă.

Mărimea acestor două perioade ilustrată prin izocronele respective este determinată de concentrația acidului fosforic și de temperatura soluțiilor, așa cum rezultă din figurile 4 și 5.

Din diagramele prezentate în figurile 4 și 5 rezultă următoarele:

— La temperaturi sub 107°C și orice concentrație în P_2O_5, sulfatul de calciu nu se poate precipita într-o formă stabilă, datorită faptului că mai întîi în aceste condiții apare α-semihidratul nestabil.

Considerațiile pentru care N o r d e n g r e e n și colaboratorii au presupus că la temperaturi și concentrații scăzute prima formă de precipitare a sulfatului de calciu este gipsul, au fost acelea că în domeniile *I*, *III* și *IV* din figurile 4 și 5, transformările α-semihidratului în gips decurg relativ repede, gipsul constituind forma definitivă în zonele *I* și *III*, iar în zona *IV* trecerea gipsului în anhidrit stabil necesită săptămîni și chiar luni, astfel încît practic ca formă stabilă poate fi considerat gipsul.

— Semihidratul precipitat inițial poate fi considerat practic stabil pentru concentrații în P_2O_5 cuprinse între 40 și 60% și temperaturi pînă la 100°C, întrucît viteza de transformare a acestuia este foarte redusă.

— Transformările decurg cu o viteză mare și se pot termina în cîteva ore, iar în unele cazuri chiar în cîteva minute, atunci cînd concentrația este de 25—33% P_2O_5 și temperaturi cît mai apropiate de 80°C. În aceste condiții modificația finală este gipsul.

Deși teoretic s-au stabilit condițiile de fabricare a acidului fosforic pe cale umedă prin cele trei metode corespunzătoare cristalohidraților respectivi, dintr-o serie de inconveniente, dintre care coroziunea mărită, care limitează și mai mult numărul materialelor de construcție rezistente, dezvoltarea fabricării industriale a acidului fosforic pe cale umedă pe plan mondial a mers în ultimii ani exclusiv pe calea folosirii procedeului cu dihidrat, care duce la un acid cu 30—32% P_2O_5.

Condiția principală de obținere a acidului fosforic prin metoda cu dihidrat este absența semihidratului la sfîrșitul procesului de dizolvare, pentru a se evita « întărirea » precipitatului la spălarea pe filtru sau în conductele de circulație.

Deoarece la fabricarea industrială a acidului fosforic cristalizarea sulfatului de calciu decurge în prezența impurităților care se găsesc în mod inevitabil, ca: Fe_2O_3, Al_2O_3, F, SiO_2, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, și a unor cantități mari de cristale formate anterior, pentru realizarea în condiții optime a procesului este necesar a se cunoaște, pe lîngă condițiile de temperatură și concentrație care au fost determinate cu substanțe pure și la raportul echimolecular CaO/SO_3 în faza lichidă (fig. 4 și 5), influența impurităților menționate asupra duratei de transformare a semihidratului în gips. Conform legii fazelor, în cazul sistemelor alcătuite din mai mulți componenți, probabilitatea apariției unei faze oarecare este determinată de mărimea variației energiei libere la formarea ei, iar aceasta din urmă depinde, esențial, atît de prezența impurităților cît și de prezența nucleelor de cristalizare.

În consecință, prezența impurităților poate duce la dispariția completă a cristalelor inițiale de semihidrat metastabil și la creșterea stabilității uneia dintre celelalte două faze. În urma cercetărilor efectuate s-a stabilit că:

— schimbarea ordinii cristalizării fazelor la trecerea de la soluție de H_3PO_4 chimic pură către cele tehnice cu conținut variabil de Fe_2O_3, Al_2O_3, F, CaO, SO_4, SiO_2 depinde de natura și de cantitatea de impurități;

— în condiții tehnice, la temperatura de 60—80°C, primul se separă sulfatul de calciu dihidrat, și nu semihidratul;

— la creșterea raportului molar CaO/SO_3 cristalizarea gipsului poate să apară în soluții mai concentrate — peste 33% P_2O_5 — și la temperaturi mai mari de 80°C.

Mecanismul acțiunii impurităților în acest caz se reduce la micșorarea variației energiei libere la formarea dihidratului și la creșterea acesteia la formarea semihidratului.

În procedeul umed, cea mai importantă problemă tehnologică este cristalizarea gipsului într-o formă care să filtreze ușor și să poată fi spălat cu o cantitate minimă de apă, condiție esențială la obținerea unui acid cu concentrație mare.

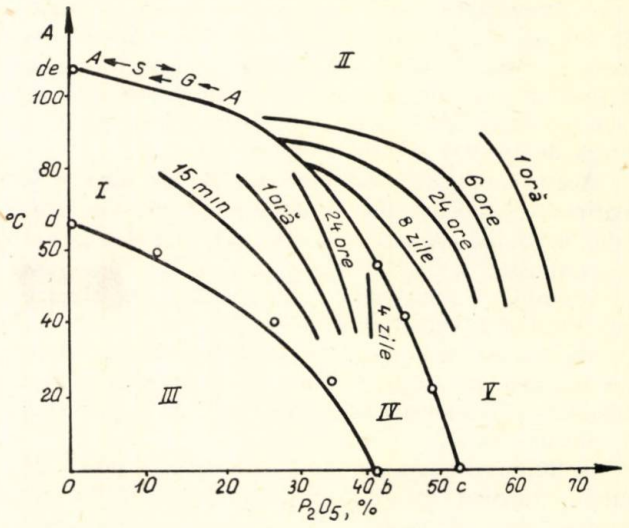


Fig. 5. Izocronele perioadelor de transformare propriu-zisă a semihidratului în gips și anhidrit.

Cristalele de $CaSO_4 . 2H_2O$, așa cum rezultă din figura 6, pot apărea în diferite forme și dimensiuni, care se comportă diferit la filtrare și spălare.

Factorii cei mai importanți care influențează mărimea și forma cristalelor sînt [1, 3, 6]:

— Raportul între concentrația ionilor SO_4^{2-} și Ca^{2+} în soluție. În cazul unui conținut ridicat în ioni SO_4^{2-}, cristalele se obțin sub formă de ace lungi, radiind de la un germene central. Aceste cristale se pot filtra ușor, dar se spală greu. La o scădere a conținutului de sulfat se formează cristale individuale, romboedrice, a căror lungime este de 2—3 ori mai mare decît lățimea. Aceste cristale se filtrează și se spală satisfăcător. Dacă concentrația în SO_4^{2-} scade și mai mult, cristalele de gips se obțin sub formă de aglomerate sau macle unite după una sau mai multe fețe, avînd o orientare întîmplătoare. Cea mai ușoară filtrare și spălare se obține cu cristale de acest tip. În cazul unui exces de ioni Ca^{2+} cristalele de gips sînt mici și sub formă de plăcuțe subțiri, care se filtrează cu greutate. Acest efect se datorește schimbării vitezei de creștere a cristalelor, aceasta din urmă fiind influențată simțitor de concentrația de sulfat.

Conținutul optim al soluției de acid fosforic este de 1—3,5% SO_4 și 0,2—0,75% CaO.

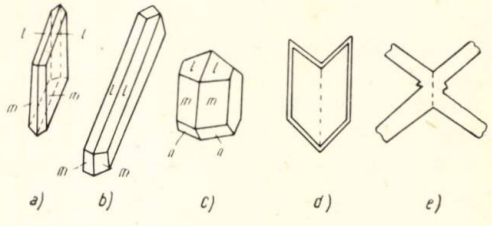


Fig. 6. Cristale de gips cu forma exterioară diferită, ($l — l$, $n — n$, $m — mm$, muchiile în care unghiurile sînt identice).

— Impuritățile prezente în soluția de acid fosforic. Se știe că ionii cu o densitate electrică superficială mare, cum sînt fierul și aluminiul, favorizează formarea cristalelor lamelare, datorită adsorbției acestora pe fața 101, care este reprezentativă în ceea ce privește viteza de creștere a cristalelor [7].

Aceste impurități schimbă nu numai forma și mărimea cristalelor, dar și stabilitatea cristalohidratului, inversînd ordinea de cristalizare. Astfel prezența concomitentă a Fe_2O_3, Al_2O_3 și H_2SiF_6 — așa cum se întîmplă în instalația industrială — favorizează cristalizarea gipsului ca fază inițială.

De asemenea s-a constatat că dintre acestea Al_2O_3 are cea mai mare influență asupra mărimii și formei cristalelor [7]; acestea din romboedri se transformă în plăcuțe mici.

— Suprasaturarea acidului fosforic cu sulfat de calciu. Întrucît dimensiunile cristalelor depind de numărul lor, în procesul de dizolvare se urmărește obținerea unui număr minim posibil. Frecvența formării centrelor de cristalizare F depinde de suprasaturare și este dată de relația:

$$F = a\,\frac{10^{-b}\,(\lg s)^{-2}}{\lg s}$$

în care a și b sînt constante, iar s — coeficientul de suprasaturare. Pînă la o anumită suprasaturare critică nu se formează centre de cristalizare. După ce se depășește această valoare-limită, cristalizarea crește rapid. Deci, pentru formarea unei faze noi trebuie depășit punctul de interferență dintre curbele echilibrului de suprasaturare și curbele solubilității cu valoarea-limită pentru o anumită concentrație și temperatură. Cristalele cele mai regulate și cu o formă corespunzătoare se obțin la o suprasaturare scăzută și într-o soluție în care există centre de cristalizare. Pe baza datelor teoretice și a experienței industriale s-a constatat că la echilibru concentrațiile pentru CaO și H_2SO_4 total din acidul cu 30—32% P_2O_5 la 70°C sînt date prin următoarea expresie, care depinde de natura rocii fosfatice:

$$C_{(H_2SO_4)} \times C_{(CaO)} = 0{,}2 - 0{,}45$$

în care cele două concentrații sînt exprimate în procente greutate.

Mijloacele de reducere a gradului de suprasaturare sînt:

a) menținerea la o anumită valoare a concentrației ionilor de Ca^{2+} și SO_4^{2-} prin recircularea în zona de descompunere a unei părți din pulpa de la atac și prin realizarea unui exces de ioni SO_4^{2-} în toate punctele sistemului de atac;

b) separarea procesului de dizolvare cu obținerea fosfatului monocalcic de procesul de precipitare a sulfatului de calciu cu formarea acidului fosforic;

c) asigurarea unei agitări intense, care să favorizeze difuziunea ionilor de calciu în întreaga masă de reacție;

d) mărirea timpului de reacție care reduce suprasaturarea.

Determinări experimentale

Prin încercări experimentale s-a urmărit stabilirea condițiilor optime de cristalizare a gipsului, la obținerea acidului fosforic pe cale umedă folosind

Tabela 1

COMPOZIȚIA ACIDULUI FOSFORIC TEHNIC OBȚINUT INDUSTRIAL ȘI A APATITEI DE KOLA, %

P_2O_5	SO_4	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	F	d_{20}
28,58	1,45	0,13	0,56	0,43	1,68	1,32
39,1	0,02	52,76	0,85	1,08	3,76	—

apatita de Kola, precum și modul cum diferiți factori influențează această operație-cheie a procesului.

S-a lucrat cu acid fosforic tehnic obținut industrial și apatită de Kola de compoziția arătată în tabela 1, care a fost apoi impurificat treptat cu cantități variabile de Fe_2O_3, Al_2O_3, H_2SiF_6.

S-au menținut pe cît posibil constante următoarele condiții de lucru: temperatura de precipitare a sulfatului de calciu 73—74°C, viteza periferică de agitare 5—6,0 m/s, timpul 4 ore. Acidul sulfuric de concentrație 96% s-a amestecat în prealabil cu o cantitate echivalentă de acid fosforic de aceeași compoziție cu proba luată în lucru.

Cristalele separate prin filtrare se spală imediat cu acetonă sau eter etilacetic, se usucă în aer, după care se examinează cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu și al termogravimetriei, pentru a se stabili natura cristalohidratului rezultat. De asemenea s-a executat fotomicrografia cristalelor la microscop, pentru a se stabili mărimea și forma acestora.

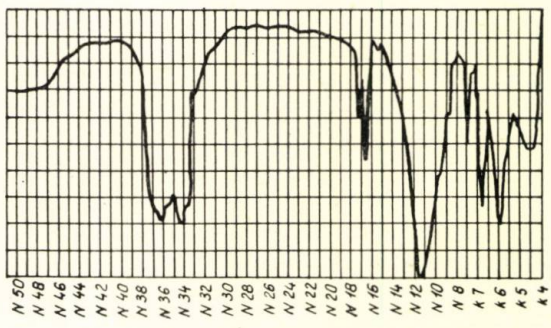


Fig. 7. Spectrul în infraroșu al gipsului.

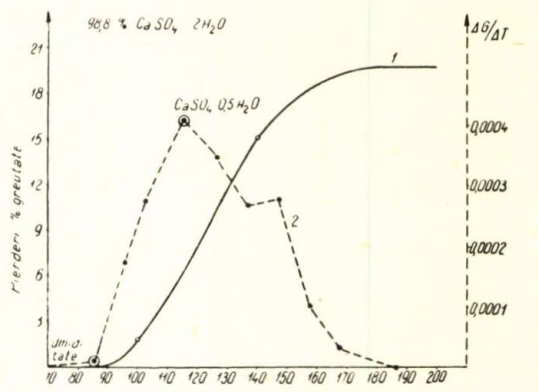
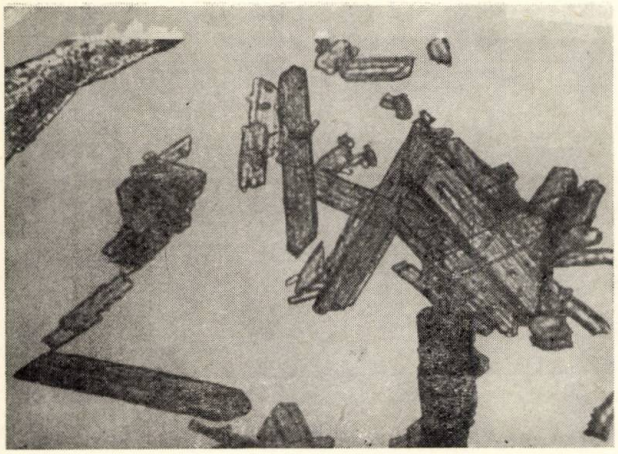
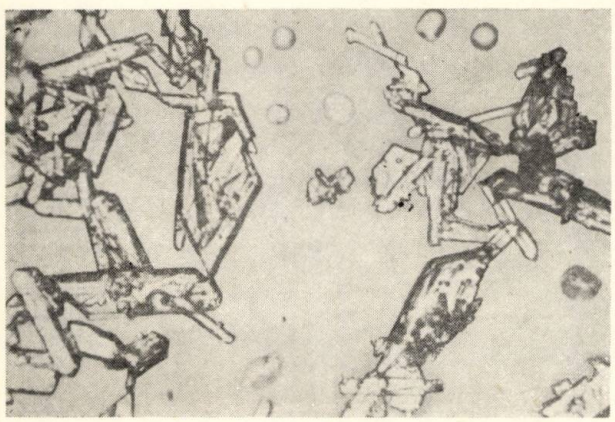


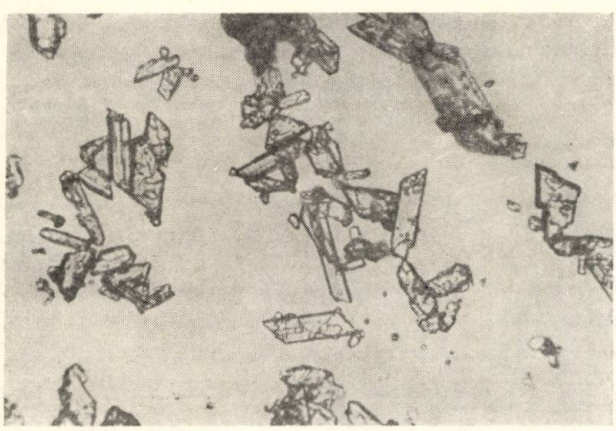
Fig. 8. Curba termogravimetrică a cristalelor de gips:
1 — curba termogravimetrică; *2* — diferențiala curbei termogravimetrice.



a

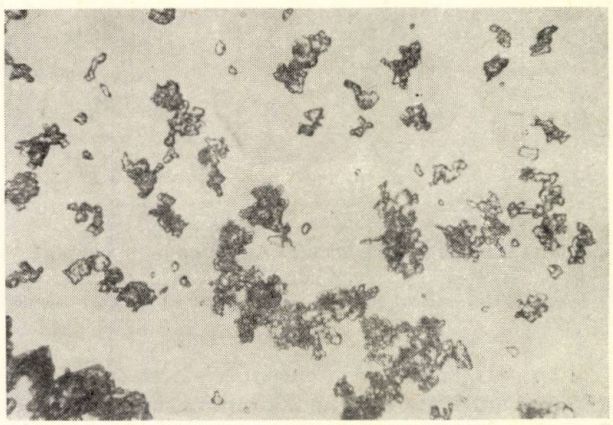


b



c

d



e

Fig. 9. Influenţa impurităţilor asupra formei cristalelor de gips: *a* — adaos 3% H_2SO_4; *b* — adaos 1% H_2SO_4; *c* — acidul ca atare; *d* — adaos 1% Al_2O_3; *e* — adaos 2% Al_2O_3.

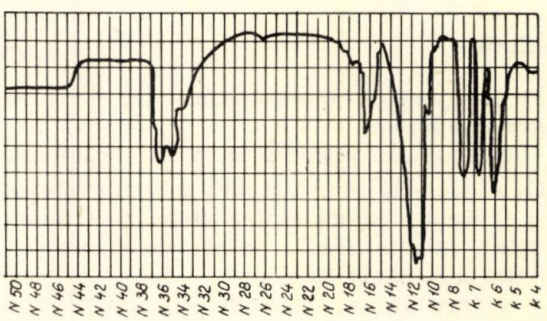


Fig. 10. Spectrul în infraroşu al cristalelor de gips în amestec cu semihidrat.

Rezultate obţinute

În toate cazurile studiate, după 4 ore de menţinere a cristalelor în mediu de reacţie, a precipitat gipsul pus în evidenţă atît prin analiză în infraroşu cît şi prin termogravimetrie [8]. În figurile 7 şi 8 se prezintă spectrul în infraroşu, respectiv termograma uneia dintre probele reprezentative.

În figura 9 *a—e* se arată fotomicrografia cristalelor de gips care pune în evidenţă forma şi mărimea acestora obţinute în prezenţa impurităţilor adăugate în acidul de compoziţia menţionată în tabela 1.

Pentru stabilirea timpului de descompunere, factor important la obţinerea unui randament mare de extracţie şi a unui cristalohidrat al sulfatului de calciu stabil pe toată perioada de filtrare şi spălare, s-au făcut o serie de încercări, în condiţii de temperatură, concentraţie, raport lichid-solid în pulpă, raport de recirculare determinate ca optime în alte lucrări experimentale. Din suspensia respectivă s-au luat probe la diverse intervale de timp, în vederea stabilirii randamentului de dezagregare, precum şi a gradului de hidratare a sulfatului de calciu. Metoda de lucru şi control a fost aceeaşi ca şi în încercările efectuate.

S-a constatat că la probele luate imediat și la 10 min de la precipitare, semihidratul se găsește în proporție de 15% pentru ca după 1h30 min acesta să se reducă la 5%, iar de la două ore pînă la 24 ore întreaga masă de cristale să fie formată numai din gips.

În figurile 10 și 11 se prezintă spectrul în infraroșu și termograma cristalelor separate la 10 min.

Din compararea figurii 7 cu figura 10 rezultă benzile caracteristice de la 630, 1 010 și 3 620 cm^{-1} ale semihidratului, din a căror intensitate prin planimetrare se poate stabili cantitativ acesta [8].

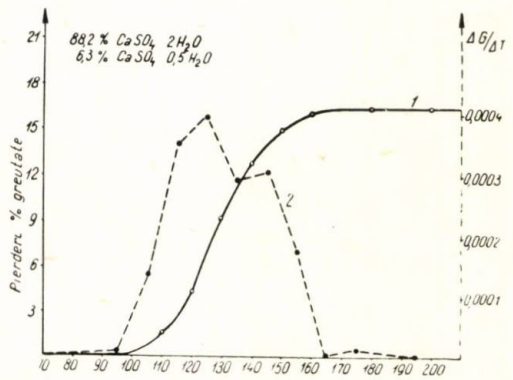


Fig. 11. Curba termogravimetrică a gipsului în amestec cu semihidrat:

1 — curba termogravimetrică; *2* — diferențiala curbei termogravimetrice.

Existența benzilor caracteristice de la 840, 860 și 960 cm^{-1} arată prezența unor cantități mici de apatită de Kola nereacționată.

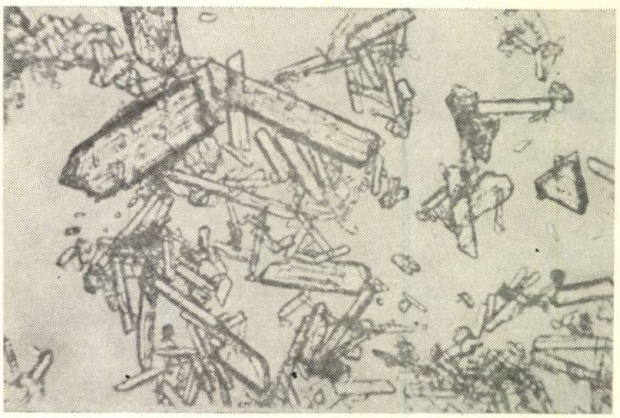
În figura 12 se prezintă fotomicrografia cristalelor de gips obținute din apatită de Kola după procedeul de bază neadaptat la rocă (*a*) și după ce acesta a fost pus la punct după specificul rocii (*b*).

Concluzii

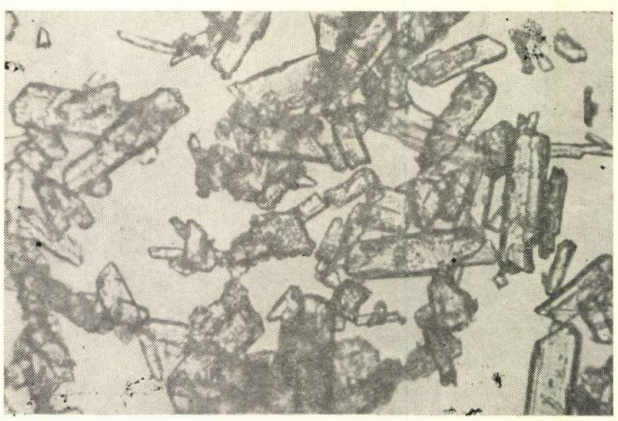
Pe baza datelor experimentale se pot trage următoarele concluzii:

— impuritățile prezente în acidul fosforic, ca: Fe_2O_3, Al_2O_3, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, H_2SiF_6, substanțele organice au o influență majoră asupra cristalizării sulfatului de calciu, atît în ceea ce privește stabilitatea, cît și mărimea și forma cristalelor;

— suprasaturarea, respectiv mijloacele eficiente de control al acesteia, constituie, de asemenea, factori esențiali la dirijarea procesului de cristalizare;



a



b

Fig. 12. Foto micrografia cristalelor de gips;

a — după procedeul neadaptat la rocă; *b* — după punerea la punct.

— pentru fiecare materie primă, procedeul de bază trebuie adoptat specificului rocii respective.

Analizele termodiferențiale și spectrele în infraroșu au fost efectuate în cadrul Secției de analize, ICECHIM.

Bibliografie

1. Pozin, M. E. Tehnologia sărurilor minerale, Goshimizdat, Leningrad, 1961, p. 601—626.
2. Nordengreen, S. În: Ind. Chim., **38**, nr. 411, 1951, p. 278—283.
3. Taperova, A. A. și Sulghina, N. M. În: J. Prikl. Him., **23**, nr. 1, 1950, p. 32—50.
4. Hamski, E. V. și Cepeleveţki, M. C. În: J. Prikl. Him., **21**, nr. 7, 1958, p. 976—980.
5. Wagaman, W. H. Acidul fosforic, fosfați și îngrășăminte fosfatice, New York, 1952.
6. Sven-Eric Dahylgren. În: Acta Polytehnica Scandinavica, Chem. Ser. 7, 1960, p. 15.
7. Gilbert, R. În: Ind. Eng. Chem. Process Design Develop., **5**, nr. 4, 1966, p. 388—391.
8. Stănescu, G. și Bozgan, V. În: Rev. Chim., **16**, nr. 3, 1965, p. 159—160.

D. Leaua, I. Laday și T. Berenyi

FILTRAREA GAZELOR DE LA RAFINAREA TERMICĂ A PLUMBULUI CU SCRUBER SPUMANT

Dezvoltarea rapidă a metalurgiei neferoase și a industriei chimice din țara noastră implică, din punct de vedere igienico-sanitar, precum și din punct de vedere economic, dezvoltarea și adaptarea diferitelor instalații de epurare a gazelor.

În această lucrare se prezintă rezultatele obținute la exploatarea unui scruber spumant la combinatul chimico-metalurgic « Gheorghe Gheorghiu-Dej » — Baia Mare.

Scruberul sau filtrul în pat spumant face parte din separatoarele de praf care s-au impus în ultimul timp [1].

Avantajele deosebite ale acestui tip de filtru sînt următoarele:

— costuri de investiții scăzute;
— construcție și materiale de construcție simple;
— randamente de filtrare ridicate;
— înlăturarea surselor secundare de prăfuire;
— supraveghere nepretențioasă.

Utilizarea scruberului spumant este recomandată la debite de gaze de la 500 la 100 000 m³/h, cu un conținut sub 40 g/m³ praf.

Randamentele de filtrare sînt funcție de mărimea particulelor antrenate și de natura lor [2] (fig. 1).

După unii autori [3], la prafuri hidrofobe fin disperse ($> 5\ \mu$), calitatea purificării se poate îmbunătăți prin umectarea gazelor și apoi condensarea prin răcire avansată la o a doua placă de filtrare.

Modul de funcționare

Funcționarea unui astfel de scruber se bazează pe amestecarea intimă a apei cu gazul supus purificării.

Această amestecare se realizează la trecerea gazului printr-o placă perforată așezată perpendicular pe curentul de gaze.

Placa perforată este stropită de sus cu apă, iar gazele pătrund pe dedesubt.

Presiunea gazelor care trec prin orificiile plăcii trebuie să fie ușor superioară greutății coloanei de apă deasupra orificiilor, pentru a împiedica scurgerea apei prin acestea.

În aceste condiții, gazul se amestecă intim cu apa, formînd cu aceasta, deasupra plăcii, o spumă nepersistentă, dar continuu reînnoită.

Grosimea stratului de spumă (circa 100 mm) este determinată constructiv prin înălțimea deversorului.

Praful din gaze vine în contact cu suprafețele foarte mari și mobile ale peliculelor de apă formînd spuma, se fixează pe ele și, în final, este evacuat continuu, parțial prin deversor și parțial printr-un tub de scurgere prevăzut cu robinet și așezat pe fundul conic al scruberului.

Scruberele se construiesc cu una sau mai multe plăci de filtrare; în aceste cazuri, randamentul de filtrare este o funcție de numărul plăcilor folosite, valoarea lui fiind dată de relația:

$$\eta_n = \eta_{n-1} + \frac{\eta_1 (100 - \eta_{n-1})}{100} \qquad [2]$$

în care:

η_n este gradul de separare al scruberului cu n plăci de filtrare, %;
n — numărul plăcilor de filtrare.

Folosirea și amplasarea scruberului spumant

În cursul anului 1965, pe baza datelor din literatura de specialitate [2] s-a proiectat și s-a pus în funcțiune un scruber spumant cu o singură placă de filtrare în cadrul combinatului chimico-metalurgic « Gheorghe Gheorghiu-Dej » — Baia Mare.

Scruberul a deservit două cuptoare de dezantimoniere a plumbului tehnic, cu o capacitate de 70, respectiv 40 t Pb/operație.

Deoarece gazele părăsesc aceste cuptoare cu o temperatură de circa 900°C și trebuie răcite sub 100°C,

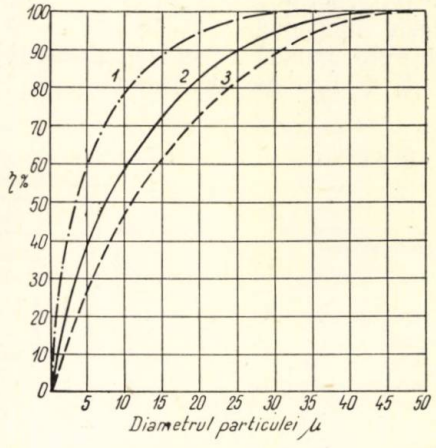


Fig. 1. Variația randamentului de filtrare al scruberului spumant în raport cu mărimea particulelor de praf:

1 — praf hidrofil, scruber cu două plăci perforate;
2 — praf hidrofil, scruber cu o placă perforată;
3 — praf hidrofob, scruber cu o placă perforată.

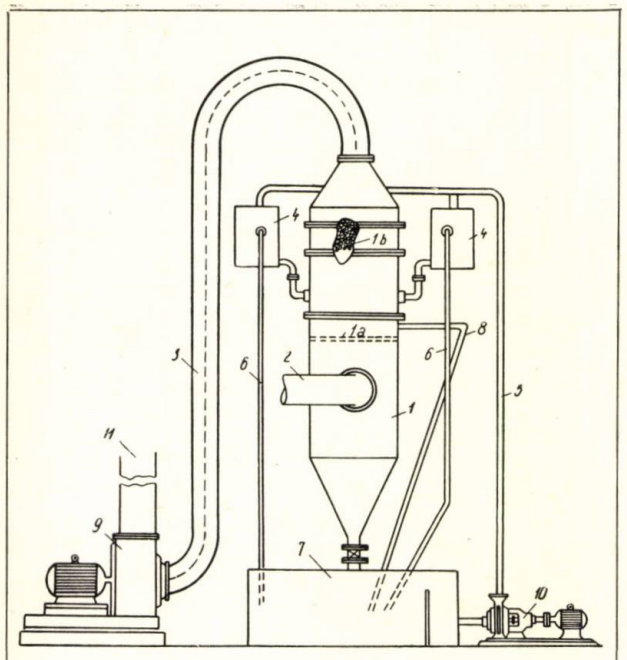


Fig. 2. Scruberul spumant:
1—scruberul spumant; *1, a*—placă perforată; *1, b*—inele de gresie; *2*—intrarea conductei de gaze; *3*—conducta de evacuare a gazelor; *4*—vase de alimentare; *5*—conducta de alimentare cu apă; *6*—conducte de preaplin; *7*—vas de colectare și de decantare; *8*—conductă de scurgere a apei cu nămol; *9*—ventilator de aspirație; *10*—pompă de recirculare a apei; *11*—conductă de refulare a gazelor.

conductele de aspirație au o lungime de circa 130 m și un traseu sinusoidal în planul vertical.

Coturile inferioare au fost prevăzute cu cîte un ștuț de evacuare, pentru eliminarea apei condensate, precum și a particulelor grobe depuse pe traseu.

Conductele de aspirație au fost astfel montate încît prin intermediul unor șubere să poată aspira gazele fie din ambele cuptoare, fie numai din cuptorul care este în funcțiune.

Dimensiunile principale ale utilajelor

Scruberul propriu-zis este un vas cilindric (fig. 2), confecționat din oțel obișnuit ($\varnothing = 800$ mm; $i = 3\,200$ mm), montat pe un postament metalic și susținut de o fundație de beton.

Scruberul conține în interior o singură placă de 6 mm grosime, perforată, avînd orificii de 6 mm diametru, dispuse hexagonal, distanța între centrele orificiilor fiind de 12 mm.

Diametrul scruberului a fost astfel determinat încît viteza gazelor în secțiunea liberă să fie de 2,5—3 m/s, iar în secțiunea orificiilor de 12—16 m/s.

Această viteză este corespunzătoare pentru formarea spumei.

În vederea reținerii apei antrenate de gaze, s-a mai adăugat și un strat de inele de gresie de circa 250 mm.

Recircularea apei s-a realizat printr-o pompă centrifugală (4—7 m³/h capacitate), un rezervor de circulație (0,75 m³) și două rezervoare de alimentare (0,2 m³ capacitate fiecare).

Gazele au fost aspirate de un ventilator (7 000 m³/h) avînd o presiune totală de 350 mm H_2O.

Gazele purificate au fost dirijate prin conducta de refulare în rețeaua comună a secției.

Parametrii de funcționare a scruberului

Scruberul spumant a funcționat în perioada 1965—1966, după reprofilarea producției de plumb instalația fiind oprită.

În perioada de funcționare, pe baza măsurătorilor efectuate s-au stabilit următorii parametri [4]:

— Viteza gazelor, determinată la un debit de 4 000 m³/h, la intrare este de 2,75 m/s, respectiv la orificiile plăcilor perforate este de 13,85 m/s, ceea ce corespunde datelor din literatura de specialitate.

— Depresiunea în scruber: 140—160 mm H_2O.

— Grosimea stratului de spumă: 50—60 mm.

— Temperatura gazelor: la intrare 70—100°C, la ieșire 30—40°C.

— Debitul apei de circulație: 2—3 m³/h.

— Completările de apă: 0,03 l/m³ gaz/h, conform datelor din literatură, în cazul gazelor uscate la intrarea în scruber. În cazul scruberului spumant descris, acest consum a variat în jurul acestei cifre, datorită în special antrenărilor de picături cu gazele evacuate, provocate la rîndul lor de faptul că stratul de inele a fost insuficient pentru reținerea totală a picăturilor.

— Perioada de schimbare a apei: 5 zile.

— Gradul de separare a fost mărit prin adăugarea săpunului ca detergent, utilizîndu-se într-o perioadă o cantitate de 0,5—1 kg săpun/m³ apă.

Tabela 1

RANDAMENTE DE FILTRARE. VALORI MEDII

Cuptorul de dezantimoniere cuplat la scruber	Randament, %	Debit, Nm³/h		Temperatura, °C		Conținut de praf în gaze, mg/m³	
		intrare	ieșire	intrare	ieșire	intrare	ieșire
Ambele cuptoare	80	4 106	3 650	88,5	38,5	840	193
Cuptorul mare	94	3 592	4 050	79,5	33,0	211	12
Cuptorul mic	88	3 000	3 900	75,0	34,0	67	6
Cuptorul mic și o căldare	93	3 866	3 935	77,0	35,0	116	8
		valori-limită					
Ambele cuptoare	41—98	3 000—5 000	3 200—4 250	80—102	35—42	120—3 960	72—442
Cuptorul mare	82—99	2 900—5 100	3 900—4 300	56—96	28—42	30— 658	2— 50
Cuptorul mic	81—96	3 000	3 900	75	34	50— 106	4— 11
Cuptorul mic și o căldare	90—97	3 000—4 800	3 900—4 000	71—80	32—37	10— 202	0,4— 12

Obs. Neconcordanța dintre debitele intrare-ieșire provin de la aerul fals aspirat de ventilator prin robinetul de evacuare a scruberului. Dacă se consideră debitele de la ieșire egale cu cele de la intrare randamentele de filtrare la valori medii sînt: 77; 94; 90; 93%.

Tabela 2

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A NĂMOLURILOR, %

Nămol nr.	Pb	Cu	Sb	As	Zn
I.	19,5	urme	61,0	0,14	1,2
II.	30,5	urme	39,4	0,35	0,75

În vederea prelungirii traseului de gaze în masa de lichid adus în regim de spumare, într-o perioadă s-au întrebuințat în stratul de spumă mingi din celuloid cu diametrul de 40 mm, urmărindu-se să se spargă bulele mari formate în urma scăderii tensiunii superficiale, prin utilizarea săpunului ca agent de spumare.

În urma determinărilor practice randamentele de filtrare sînt cele redate în tabela 1.

Praful se recuperează sub forma unui nămol, alcătuit din oxizii metalelor indicate în tabela 2.

După uscare, aceste nămoluri pot fi prelucrate împreună cu zgurele secundare la fabricarea plumbului tare.

Examenul microscopic al probelor de praf colectate a arătat că dimensiunea particulelor antrenate în gaze după spălarea acestora este de maxim 5 μ, în timp ce a acelora conținute în gaze la intrarea lor în scruber variază între 1 și 100 μ.

Randamentul de filtrare este în strînsă legătură cu mărimea particulelor de praf. Pentru edificare, conform datelor din literatură [2], se prezintă graficul din figura 1, în figura 2 fiind redată schematic instalația.

Concluzii

Încercările practice au demonstrat posibilitatea utilizării unui astfel de sistem de filtrare cu rezultate bune atunci cînd limitele indicate în literatura de specialitate pentru utilizarea la desprăfuire sînt atent respectate.

Pe baza încercărilor efectuate se pot trage următoarele concluzii:

— Particulele componente ale prafului din gaze pot fi reținute cu randamente acceptabile chiar în cazul în care spectrul granulometric este destul de larg, dimensiunea minimă fiind însă în orice caz peste 5 μ.

— Caracteristicile fizico-chimice ale prafului nu trebuie să permită formarea crustelor.

— Valorile ridicate ale temperaturii gazelor implică măsuri suplimentare pentru răcirea apei. (În cazul prezentat s-au răcit gazele.)

Valorile mari ale conținutului de praf din gaze duc la randamente inferioare.

Bibliografie

1. Pozin, M. E., Mühlenov I. P. și Tarat, E. I. Pennie gazoocistiteli, teploobmenniki i absorberi, Goshimizdat, 1959.
2. Jiroveanu, M. și Popescu, Șt. Captarea și epurarea gazelor în industria chimică și metalurgia neferoasă, Edit. tehnică, București, 1964, p. 56–58 și 91–96.
3. Valdberg, A. I. și Zaitev, M. M. Folosirea efectului de condensare pentru mărirea capacității de separare a prafului într-un aparat cu spumă. În: Him. Prom. nr. 11, noiemb. 1965, p. 845–856.
4. * * * Filtrarea gazelor de la cuptorul de dezantimoniere prin filtru cu spumă, Expunere la Conferința regională CNIT, 1965.

CĂRȚI NOI DESPRE TEHNICA REGLĂRII

*** * * Tehnica reglării,** Editura tehnică, București, 1966, 326 p., 224 fig., 16 tabele, format 205 × 140

Urmărind să realizeze un «manual practic» consacrat reglărilor automate, autorul a reușit să elaboreze această carte care se diferențiază mult de alte lucrări similare. Evitînd pe cît posibil relații matematice complicate și căutînd să scoată în relief exemplificările, a izbutit să prezinte în această lucrare de nivel mediu-superior cele mai importante probleme legate de tehnica reglării. În acest fel fiind alcătuită cartea dr. E. Samal, ea prezintă mare interes pentru inginerii nespecialiști în acest domeniu ca și pentru tehnicienii care se ocupă de aparatura de reglare din cele mai diverse industrii. Evident că pentru tehnologii industriilor chimice, cît și pentru tehnicienii care reglează aparatura automată din uzinele noastre chimice, cartea este pe cît de utilă pe atît de interesantă, completîndu-le cunoștințele în acest domeniu.

Este de relevat faptul că deși nu pretinde cititorului un bagaj bogat de noțiuni de matematici superioare, autorul a reușit să trateze într-o formă riguros științifică aspectele fundamentale ale tehnicii reglării automate. Mai mult, exemplele date la tot pasul și sistematizarea deosebit de reușită a noțiunilor ale căror definiții sînt de o claritate remarcabilă ușurează mult celor neinițiați «introducerea» în această direcție. Recapitularea sinoptică la sfîrșitul fiecărui capitol a noțiunilor expuse în respectivul capitol și semnificația lor contribuie la însușirea comodă a materialului prezentat.

Capitolul I este consacrat noțiunilor de bază din tehnica reglării, cuprinzînd explicații cu privire la modurile de reglare. Elementului automatizat îi este consacrat al doilea capitol în cadrul căruia sînt dezvoltate în mod deosebit diferitele categorii de elemente cu compensare, fiind cele mai des întîlnite în practică. Totodată sînt analizați parametrii elementelor automatizate și caracteristicile lor.

Celei de-a doua părți importante a circuitului de reglare «regulatorului» îi sînt consacrate multiple capitole, clasificate după principiile de funcționare. Astfel, în capitolul III se discută regulatoarele discontinue, care de fapt sînt și cele mai răspîndite datorită simplității lor. Printre numeroasele exemple date reține atenția regulatoarele de temperatură cu bară sau cu bimetal cu contact median, regulatoare tripoziționale pentru reglarea presiunii, regulatoare de nivel etc. Circuitelor de reglare cu regulatoare discontinue le este consacrat un alt capitol în care diversele aspecte sînt tratate la nivel superior, în special în cazul elementelor automatizate de ordin superior.

Capitolul V este rezervat regulatoarelor continue, subliniind avantajele celor cu acțiune proporțională (P) și ale celor cu acțiune integrală (I). Sînt discutate caracteristicile fiecărui tip de regulator, funcțiile indiciale respective, ecuațiile pentru fiecare în parte etc., făcînd comparații critice între aceste regulatoare. Dintre exemplele prezentate se desprind regulatoare de temperatură, de nivel etc. pentru regulatoarele P și cele de presiune pentru tipul I. Prin reunirea avantajelor regulatoarelor P și I s-au realizat regulatoarele PI, cărora le este consacrat capitolul VI. Se evidențiază aplicarea acestora la reglarea nivelului, presiunii etc. Circuitele de reglare cu regulatoare continue constituie subiectul capitolului următor, în care un loc important îl ocupă problemele acordării optime a regulatorului.

În ultimele două capitole autorul se ocupă de construcția și proprietățile regulatoarelor discontinue cu reacție și anticipare, precum și de sistemele tip releu. Subliniind avantajele acestor tipuri de regulatoare, sînt date numeroase exemple practice din care rezultă superioritatea acestora. Regulatoarele cu program sînt bine expuse, exemplificările pentru reglarea temperaturii în cascadă sau cele ale procesului de combustie într-un cuptor prin regulator de raport integrînd bine materialul.

C. Georgescu, T. Crişan, N. Brîndaş

Diminuarea efectului de coroziune produs de apa de răcire prin folosirea de inhibitori

În majoritatea uzinelor chimice, schimbul de căldură reprezintă un element important în procesul tehnologic; el este îngreuiat însă de depunerile minerale, organice, biologice şi coroziunea provocată de apa de răcire.

Datorită acestei coroziuni au loc perturbări importante în instalaţiile industriale, fiind necesare opriri pentru reparaţii şi înlocuiri de utilaje, impurificări în sistemele tehnologice cu produse ale coroziunii, micşorarea capacităţii de producţie a instalaţiilor, pierderi însemnate de produse şi metal, supradimensionarea grosimii pereţilor la utilaje, folosirea de materiale speciale, cu un preţ de cost mărit pentru construcţia utilajelor etc.

În această lucrare se expun rezultatele cercetărilor întreprinse de autori în vederea diminuării caracterului agresiv al apei de răcire, prin folosirea unor inhibitori de coroziune.

PARTEA EXPERIMENTALĂ ŞI REZULTATELE OBŢINUTE

Materiale folosite:

a) *Inhibitori*
— de origine organică;
— de origine anorganică.
b) *Apă de răcire avînd compoziţia arătată în tabela* 1.

Determinările s-au efectuat într-o instalaţie de laborator cu recircularea continuă a apei, pe epruvete metalice (OL-38) de dimensiunile 30 × 20 × 3 mm.

Instalaţia de laborator constă din mai multe dispozitive formate din baloane de sticlă cu trei gîturi (1 500 cm^3 capacitate) prevăzute cu sistem de agitare mecanic, de încălzire şi sticle cu ştuţ lateral (10 000 cm^3 capacitate).

Epruvetele metalice în prealabil curăţate, degresate şi cîntărite cu o precizie de 0,0001 g, se introduc în baloane suspendîndu-se cu fir nemetalic. Acestea se menţin în apa tratată cu inhibitori în diferite doze şi în proba-martor (apă neinhibată) timp de 7—14 zile, după care se scot, se spală, se degresează, se lasă în exsicator una sau două ore şi se recîntăresc.

Pierderea în greutate a fiecărei epruvete raportată la unitatea de suprafaţă indică viteza de coroziune a oţelului în fiecare caz, exprimată în $g/m^2.h$ (K) sau mm/an (I_a). Aceeaşi pierdere în greutate raportată la pierderea în greutate a probei-martor indică protecţia contra coroziunii (P%), datorită inhibitorului adăugat.

A) S-a studiat intensitatea coroziunii produse de apa de răcire din sistemul industrial închis (fig. 1) prin urmărirea vitezei de coroziune în timp a epruvetelor metalice introduse în apă din sistemul de răcire (recirculată şi proaspătă de completare) tratată cu sulfat de aluminiu pentru limpezire, tripolifosfat de sodiu (conţinut rezidual 2 mg P_2O_5/dm^3 apă) şi clor

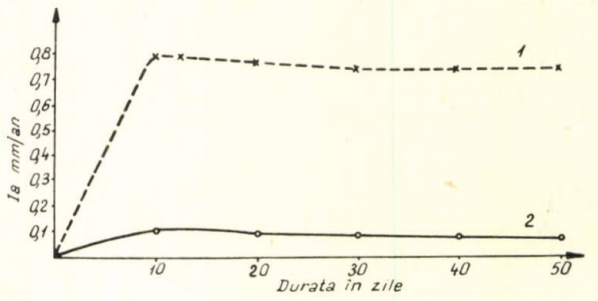


Fig. 1. Variaţia vitezei de coroziune a oţelului carbon în timp în apa din sistemul de răcire industrial:
1 — apă recirculată; *2* — apă proaspătă.

Tabela 1

COMPOZIŢIA APEI DE RĂCIRE, VALORI MAXIME ŞI MINIME, ÎN DECURS DE UN AN

pH	Clor rezidual, mg/dm^3	P_2O_5, mg/dm^3	Suspensii, mg/dm^3	Oxidabil, mg/dm^3	Cloruri, mg/dm^3	Sulfaţi, mg/dm^3	Fe^{3+} mg/dm^3	Al^{3+}, mg/dm^3	CO_2 agresiv, mg/dm^3	O_2 dizolvat, mg/dm^3	CBO_5	Duritate		
												Totală, °G	Temporară °G	Permanentă cm^3 HCl 0,1n
7,2	0,013	1,40	15	9,0	80	55	0,3	0,1	1,2	1,5	10	8,16	4,2	3,3
8,3	0,35	2,5	30	90	500	90	1,2	0,5	5	12	120	18,5	10,6	6,2

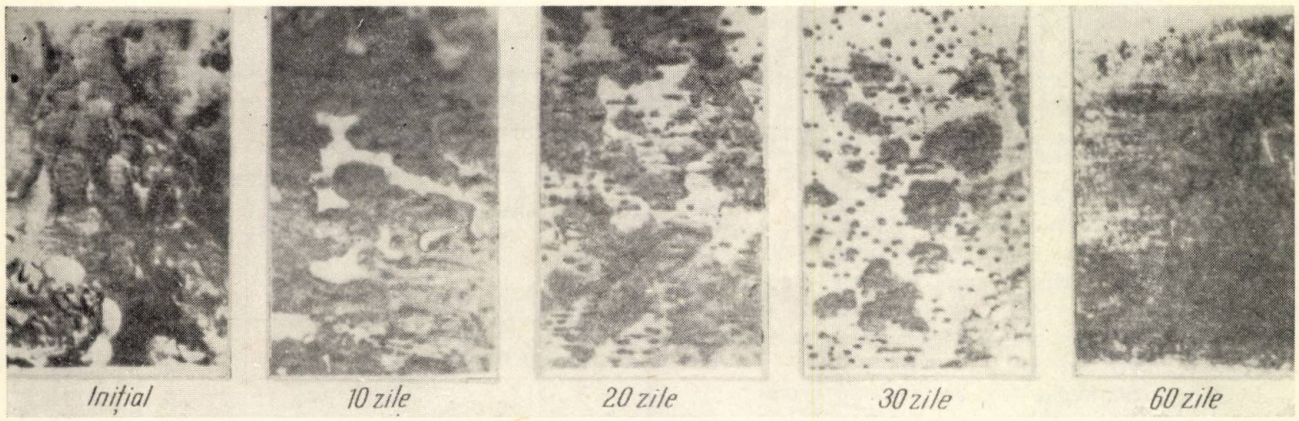


Fig. 2. Aspectul epruvetelor menținute în apa de răcire, în timp.

în vederea evitării depunerilor minerale, respectiv distrugerii microorganismelor.

Din figura 1 reiese:

— diferență mare între intensitatea coroziunii provocată de apa recirculată față de aceea provocată de apa proaspătă de completare;

— coroziune maximă a epruvetelor în apa recirculată în primele zile ale încercării (I_a atingînd valoarea de 0,789 mm/an), înainte de a se forma pe suprafața metalului un strat compact de depuneri. După 10 zile cînd acesta este format, viteza de coroziune scade, apoi se stabilizează. Eficiența acțiunii de ecranare a stratului de depuneri crește pînă la o anumită grosime a acestuia, după care creșterea în continuare nu îi mărește proprietățile de protecție. Procesul de coroziune sub straturi de depuneri (săruri și oxizi de fier, depuneri de natură organică și minerală) nu se oprește, întrucît stratul nu este absolut compact uniform și etanș; prin porii și fisurile existente apa poate pătrunde la suprafața metalului, favorizînd în felul acesta formarea cuplurilor macro și microgalvanice, a căror activitate duce la coroziunea în puncte.

În figura 2 sînt prezentate fotografiile epruvetelor studiate, care ilustrează coroziunea în timp sub stratul de depuneri.

Se observă că, pe măsura înaintării în timp, focarele de coroziune se dezvoltă în special în profunzime, formînd plăgi caracteristice, deși viteza coroziunii totale scade (fig. 1).

B) S-a determinat cantitativ aportul factorilor agresivi asupra coroziunii provocate de apa de răcire. Factorii agresivi menționați de literatura de specialitate [1—8] sînt în primul rînd: gazele dizolvate (oxigen, bioxid de carbon), sărurile dizolvate (cloruri, sulfați), bacteriile, *p*H etc.

— Prezența oxigenului în apă are un rol important în procesul de coroziune.

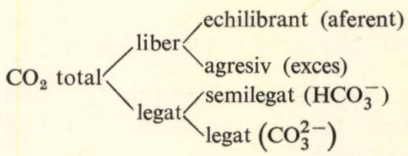
Astfel într-o primă treaptă se formează hidroxid feros:

$$Fe^{2+} + 2OH = Fe(OH)_2 \qquad (1)$$

În continuare oxigenul transformă hidroxidul feros în feric, precipitat greu solubil:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 \qquad (4)$$

— Bioxidul de carbon în apă poate apărea în următoarele forme:



Prezența bioxidului de carbon agresiv (exces în apă) face ca *p*H-ul apei să scadă și, în consecință, duce la corodarea materialelor feroase din sistemul de răcire.

— Substanțele dizolvate în apă măresc conductivitatea electrică. În cazul atacului generalizat ($pH < 7$) creșterea conductivității nu prezintă importanță, întrucît acest tip de atac nu implică scurgerea curenților electrici. În intervalul de $pH = 7 - 10$ creșterea conductivității contribuie în mod substanțial la

Tabela 2

STUDIUL CANTITATIV AL APORTULUI ADUS DE OXIGEN, BACTERII, BIOXID DE CARBON ȘI CLORURI, LA AGRESIVITATEA APEI DE RĂCIRE

Nr. determ.	Apă răcire		Apă dezaerată			Apă sterlizată			Apă decarbonatată			Apă după p.p. tonă Cl^-		
	*K** g/m²h	*Ia* mm/an	*K** g/m²h	*Ia*** mm/an	***P%	*K** g/m²h	*Ia*** mm/an	***P%	*K* g/m²h	*Ia* mm/an	P%	*K* g/m²h	*Ia* mm/an	P%
1	0,115	0,125	0,0265	0,029	79	0,0265	0,0295	76	0,045	0,049	17	0,100	0,108	8
2	0,125	0,135	0,0054	0,055	90	0,0365	0,0405	79	0,046	0,052	20	0,087	0,090	12
3	0,0778	0,086	0,0086	0,0095	85	0,053	0,0635	50	0,053	0,060	29	0,074	0,082	4
Media					84			65			22			8

*K** — viteza de coroziune, g/m²h; *Ia*** — indicele de adîncime, mm/an, P*** — protecția contra coroziunii, %.

mărirea vitezei de formare a cavităților punctiforme, astfel încît procesul de coroziune va fi accelerat. Clorurile și sulfații conținuți în apă influențează și structura straturilor protectoare de pe suprafața metalului, făcîndu-le poroase, slăbindu-le în felul acesta proprietățile pasivante.

— Bacteriile provoacă fenomene de coroziune prin substanțele chimice produse (CO_2, H_2S, H_2SO_4, NH_3, acizi etc.), prin deplasarea echilibrului de oxido-reducere sau depolarizarea unui sistem electro-chimic (bacteriile reducătoare de sulfați, bacteriile fierului) și, în sfîrșit, prin formarea de depuneri care favorizează apariția pilelor galvanice.

Pentru a se aprecia care dintre factorii enumerați au un rol principal în accentuarea agresivității apei de răcire din sistemul industrial, s-au eliminat pe rînd acești componenți (oxigen dizolvat, bacterii, cloruri, bioxid de carbon agresiv) și s-a calculat protecția contra coroziunii obținute față de o probă-martor.

S-au efectuat trei serii de determinări, în regim static, cu probe de apă recoltate la interval de 14 zile din sistemul industrial de răcire. Rezultatele obținute sînt date în tabela 2, de unde reiese că prin eliminarea oxigenului dizolvat se obține o protecție contra coroziunii de 80%; sterilizarea apei asigură o protecție de 65%; îndepărtarea CO_2 agresiv de 22%, iar anionul clor de 8%, ceea ce reprezintă 44% coroziune, datorită oxigenului dizolvat, 42,2% datorită bacteriilor, 9,45% datorită CO_2 agresiv și 4,4% datorită sărurilor dizolvate (Cl^-).

C) S-a studiat efectul de inhibare a unor compuși organici și anorganici asupra coroziunii provocate de apa de răcire.

1) *Inhibitori de natură organică (fig. 3)*

a) Duomeen T.D.S.-75, produs al firmei Armour-Hess, sarea acidului disunaptic cu duomenul T (*N*-metil-trimetilendiamină).

b) Armohib 28 — produs al firmei Armour Bezons, derivat cationic.

c) Terpin C, fabricație indigenă, rășină fenolformaldehidică de tip novolac.

Inhibitorii de natură organică sînt substanțe polare care conțin în moleculă o grupare funcțională specifică fixată la un rest hidrocarbonat. Grupa funcțională poate fi alcool, aldehidă, acid, ester, amină, mercaptani etc.; restul hidrocarbonat poate fi alifatic, aromatic sau heterociclic.

Inhibitorii se adsorb pe suprafața metalelor și frînează ambele procese de electrod, în special procesul catodic de descărcare a hidrogenului [9].

Din figura 3 reiese că eficacitatea inhibitorilor organici studiați în apa de răcire este neînsemnată.

2. *Inhibitori de natură anorganică (tabela 3)*

a. Azotit de sodiu.
b. Cromat de sodiu.
c. Bicromat de potasiu.
d. Silicat de sodiu.
e. Tripolifosfat de sodiu.
f. Amestec de tripolifosfat de sodiu și cromat de potasiu, raport 1:1.

Tabela 3

PROTECȚIA CONTRA COROZIUNII OBȚINUTE PRIN ADĂUGAREA DE DIFERIȚI INHIBITORI ANORGANICI ÎN APA DE RĂCIRE

Nr. crt.	Inhibitorul	Cantitatea adăugată, p.p.m.	Protecția contra coroziunii, %
1	Azotit de sodiu	100	58
		200	75
		300	76
		400	90
2	Cromat de potasiu	2	40
		5	45
		10	41
		15	38
		20	47
		30	40
		40	57
		50	56
		500	66
		1 000	87
		2 000	66
		4 000	92
3	Bicromat de potasiu	2	—
		5	—
		10	—
		15	—
		20	—
		30	3
		40	6
		50	40
		100	51
4	Silicat de sodiu	15	—
		20	—
		25	—
		30	—
5	Tripolifosfat de sodiu	2	—
		5	35
		10	60
		15	68
		20	71,5
		30	73
		40	80
		50	84
		100	96
6	Tripolifosfat de sodiu + cromat de potasiu (proporția în greutate 1 : 1)	2	11
		5	—
		10	—
		15	—
		20	43
		30	40
		40	61
		50	64

Pentru prevenirea și combaterea coroziunii provocate de apa de răcire, literatura de specialitate recomandă folosirea inhibitorilor anodici (azotiți, cromați, bicromați). Aceștia limitează reacția anodică în decursul căreia ionii metalici trec în soluție, punîndu-se în libertate electroni. Acțiunea ionului de cromat se bazează pe formarea unui coprecipitat de hidroxid feric și hidroxid cromic gelatinos, transparent, care

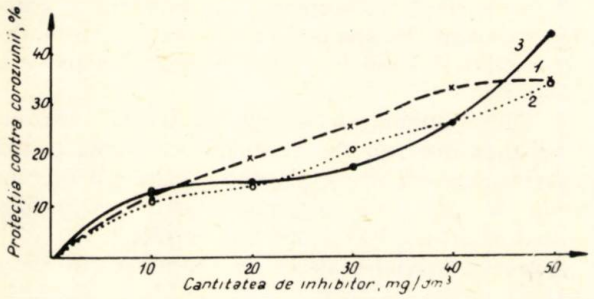


Fig. 3. Protecția contra coroziunii obținută prin adăugarea diferitelor cantități de inhibitori organici în apa de răcire: *1* — Duomeen TDS; *2* — Armohib 28; *3* — Terpin C.

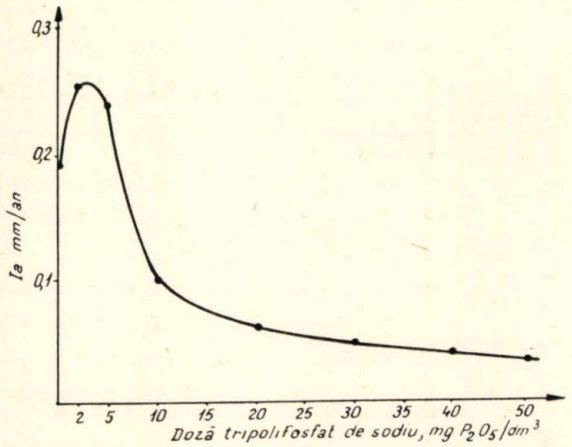


Fig. 4. Variația vitezei de coroziune a oțelului carbon în apa de răcire tratată cu diferite cantități de tripolifosfat de sodiu.

blochează porii din peliculele de oxid de fier de pe suprafața metalului și reduce viteza cu care ionii de fier bivalenți trec în soluție. Celelalte tipuri de inhibitori anodici împiedică reacția anodică prin accelerarea formării unor pelicule protectoare și uniforme de oxid. În cazul în care inhibitorii anodici nu sînt prezenți într-o proporție suficientă pentru a bloca total zonele anodice, pelicula va fi discontinuă, iar viteza de atac va fi mai mare în punctele neprotejate.

Mecanismul inhibării catodice implică, în general, formarea unei pelicule uniforme pe zona catodică.

Tripolifosfatul de sodiu este recomandat în operațiile de tratare a apei de răcire, pentru evitarea formării crustei pe suprafața metalului și îndepărtarea depozitelor deja formate. În general, polifosfații acționează împiedicînd creșterea cristalelor de carbonat de calciu, ca urmare a formării complecșilor solubili în apă. În acest caz doza optimă este de 2 g/m³, considerată ca limită de eficacitate [3].

Într-un sistem de răcire închis, tripolifosfatul de sodiu poate avea rol și ca inhibitor de coroziune. În ceea ce privește modul de acțiune, unii autori îl încadrează în grupa inhibitorilor catodici [9, 11], alții în grupa inhibitorilor anodici [7]. Unanim însă este recunoscut că utilizarea polifosfaților ca inhibitori de coroziune implică prezența oxigenului și a ionilor de calciu.

Din tabela 3 reiese că eficacitatea maximă de inhibare a coroziunii produse de apa de răcire o prezintă tripolifosfatul de sodiu.

S-a trasat curba variației vitezei de coroziune a oțelului carbon, funcție de cantitatea de tripolifosfat de sodiu adăugată în apa din sistemul industrial de răcire (fig. 4). Doza minimă pentru asigurarea unei protecții de 60% este de 10 mg P_2O_5/dm³ apă, cantitate posibil a fi folosită într-un sistem industrial care recirculă orar o mare cantitate de apă (20 000 m³).

Din figura 4 se observă că în cazul prezenței în apă a unei cantități de 2 mg P_2O_5/dm³ (situație exis-

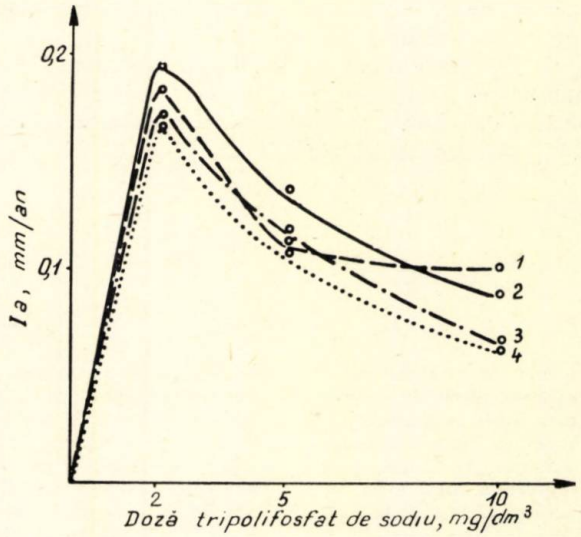


Fig. 6. Variația vitezei de coroziune a oțelului carbon în apă tratată cu tripolifosfat la temperaturi de 20, 40, 60, 80°C: *1* — t = 20°C; *2* — t = 40°C; *3* — t = 60°C; *4* — t = 80°C.

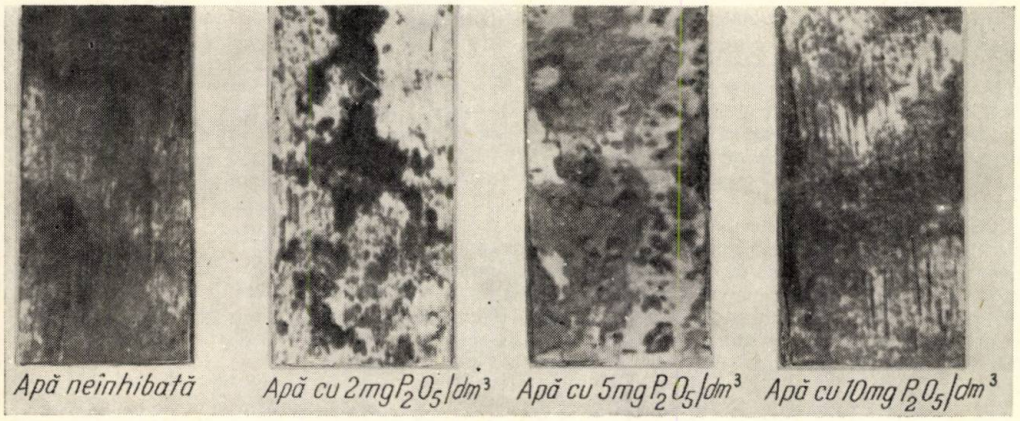


Fig. 5. Aspectul epruvetelor menținute în apa de răcire tratată cu cantități variabile de tripolifosfat de sodiu.

tentă în circuitul industrial), viteza de coroziune este maximă. Doza de inhibitor deci este insuficientă pentru formarea unei pelicule protectoare pe suprafaţa metalului, coroziunea fiind accentuată. Pe măsura creşterii cantităţii de inhibitor peste 2mg P_2O_5/dm^3, viteza de coroziune scade simţitor.

În figura 5 este redat aspectul epruvetelor din OL-38 studiate în apa inhibată cu tripolifosfat de sodiu, la diferite concentraţii, comparativ cu apa neinhibată.

Rezultatele obţinute în laborator în ceea ce priveşte diminuarea coroziunii prin folosirea tripolifosfatului de sodiu au fost confirmate de încercări pe instalaţie-pilot.

Întrucît polifosfaţii, în general, sînt sensibili la temperatură [6] prin descompunere dînd naştere la ortofosfaţi care pot duce la depunerea unui strat excesiv de cruştă, acţiunea de inhibare a tripolifosfatului de sodiu s-a studiat în intervalul de temperaturi cuprins între 20 şi 80°C (fig. 6).

Rezultă că acţiunea de inhibare a tripolifosfatului de sodiu nu este modificată în intervalul de temperaturi studiat.

CONCLUZII

1. S-a studiat în timp coroziunea provocată de apa de răcire în sistem industrial (apă recirculată, apă proaspătă de completare).

2. S-a determinat că 44% din coroziunea constatată se datoreşte oxigenului dizolvat, 42,2% bacteriilor, 9,45% bioxidului de carbon agresiv şi 4,4% sărurilor dizolvate (Cl^-).

3. S-au efectuat încercările de inhibare a coroziunii provocate de apa de răcire folosind unii inhibitori organici. Efectul în apă al acestor produse este neînsemnat.

4. Dintre inhibitorii anorganici folosiţi prezintă interes tripolifosfatul de sodiu. Doza minimă pentru reducerea sensibilă a vitezei de coroziune a oţelului carbon în apă este corespunzătoare conţinutului rezidual de 10 mg P_2O_5 /dm^3 apă de răcire.

Acţiunea tripolifosfatului de sodiu nu este diminuată în intervalul de temperatură 20—80°C.

Bibliografie

1. Wissemeier, H. În: Praktische Chemie, **14**, nr. 12, dec. 1963, p. 552—559.
2. * * * Corrosion prevention and control, **12**, nr. 7, iul. 1965, p. 29—30. * * * Coroziunea şi protecţia suprafeţelor — Caiet selectiv I.D.T., nr. 1, 1966, p. 12—20.
3. * * * Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei. Noutăţi în petrol şi chimie; seria ape reziduale, mart. 1965, A. R. **10**, lucrare de sinteză.
4. Sindery, G. G., C.S. nr. 7, 1960, Coroziunea şi protecţia suprafeţei, p. 39—51.
5. Carvalho, P. C. şi Alvarenga, M. M. În: Corrosion Prevention and Control, **10**, nr. 10, oct. 1963, p. 25—30.
6. Zdrahal, M. şi Grigoriu, I. În: Energetica, nr. 4, 1964, p. 196—202.
7. * * * Protecţia împotriva coroziunii în procesele tehnologice chimice, II, I.D.T.
8. Sherwood, P. W. În: Corrosion Tehnology, **9**, nr. 8, aug., 1962, p. 211—214.
9. Frasch, J. În: Corrosion et anticorrosion **10**, nr. 7—8, iul.-aug. 1962 p. 249—256.
10. Deutsche Farben — Zeitschrift, **19**, nr. 5, mai 1965, p. 189—190. I. D. T. Caiet selectiv: Coroziunea şi protecţia suprafeţelor, nr. 12/1965, p. 686—688.
11. Gen, N. G. În: J. Prikl. Himii, XXXV, nr. 3, mart. 1962, p. 572—582.
12. Andreieff, G. În: Revue practique du Froi , noiemb. 1963, p. 47—49.
13. Gen, N. G. În: Koks i himie, nr. 9, 1962, p. 49—53.

Uzina de produse sodice Ocna Mureş exportă produsele sale în 16 ţări dintre care unele cu veche tradiţie în fabricarea sodelor. Partea destinată exportului, în volumul producţiei uzinei, a ajuns să reprezinte circa 50 la sută la sodă calcinată şi 22 la sută la sodă caustică, 36 la sută la bicarbonat de sodiu şi 65,7 la sută la inosil (silicaţi cu ioni utilizaţi în industria materialelor de construcţii, sticlei, electrotehnică, izolaţii).

Creşterea ponderii exportului acestor produse se datoreşte acţiunii pe linia îmbunătăţirii calităţii lor. Astfel, pentru reducerea gradului de impurificare cu fier a sodei calcinate s-a aplicat menţinerea la o valoare cît mai scăzută a oxigenului în gazele de bioxid de carbon şi micşorarea efectului coroziv al acestuia. Ca urmare, în prezent, conţinutul de oxigen în gazele de bioxid de carbon nu depăşeşte 0,8% adică limita optimă peste care nu se mai poate trece. Pentru micşorarea efectului coroziv al oxigenului au fost protejate suprafeţele metalice ale aparaturii, s-au echipat coloanele de carbonatare-precipitare cu ţevi de oţel anticoroziv. Toate acestea s-au concretizat în creşterea proporţiei de sodă calcinată extrasuperioară, cu un conţinut de fier sub 30 g/tonă.

Măsurile aplicate au dus şi la obţinerea unei sode caustice cu conţinut mic de oxizi de fier, la nivelul celui electrolitic, cu un conţinut de carbonat de sodiu şi clorură de sodiu mult sub limita prevăzută. Nivelul calitativ al produselor a permis sporirea rentabilităţii uzinei. Numai în acest an, pe această cale valoarea producţiei globale creşte cu 12.866.000 lei, productivitatea muncii cu 5900 lei pe un muncitor, iar beneficiile cu 12.000.000 lei.

★

La Combinatul de îngrăşăminte cu azot Piatra Neamţ, se desfăşoară o acţiune susţinută de perfecţionare a organizării ştiinţifice a producţiei. La fabrica de acid azotic, de exemplu, în urma unor studii şi experimentări se realizează o producţie, pe aceleaşi utilaje, mai mare cu 15 la sută ca în proiect, iar la productivitatea muncii s-a obţinut o creştere mai mare de 12 la sută. Această acţiune a continuat cu creşterea producţiei de azotat de amoniu, ceea ce va face ca pînă la sfîrşitul anului să se obţină cu circa 20 000 tone mai mult azotat de amoniu decît în anul trecut. O altă acţiune importantă a comisiei de organizare ştiinţifică a producţiei este studiul îmbunătăţirii fabricării ureei. Ca urmare, s-a obţinut, experimental, uree neaglomerabilă şi se urmăreşte transformarea integrală a produsului fie în îngrăşământ lichid concentrat, fie sub formă de alte produse rentabile, ca de exemplu melamina.

★

Observarea pe baza unor fotografieri a gradului de folosire a timpului de muncă a instalaţiilor în secţia organică a Uzinei chimice Turda, a scos în evidenţă o serie de rezerve nevalorificate. Astfel, pe baza acestei analize s-a redus cu 38 numărul de muncitori care au fost repartizaţi în alte sectoare, iar capacitatea de producţie a instalaţiei de policlorură de vinil s-a apropiat de o valoare optimă, mult îmbunătăţită. Dacă în trimestrul I al anului trecut la această instalaţie se obţineau 1515 tone P.C.V., în prezent se realizează o producţie cu 2,5 la sută mai mare. Depăşirea capacităţii proiectate şi îmbunătăţirea calităţii produsului au permis trecerea la fabricarea P.C.V.-ului tip plastisoli pentru piele artificială expandată.

I. Nicula

METODE ANALITICE TERMICE DE CALCUL AL NUMĂRULUI DE TALERE TEORETICE LA SUPERFRACȚIONAREA SISTEMELOR BINARE

După cum se știe, proiectarea instalațiilor de fracționare este legată de calculul numărului de talere teoretice necesare obținerii gradului de separare dorit.

Conform teoriei fracționării, pentru efectuarea acestui calcul se poate face uz de următoarele trei relații: bilanț de materiale, bilanț termic (de căldură) și relația de echilibru al fazelor.

După modul în care sînt folosite în calcul aceste trei relații, metodele de determinare a numărului de talere teoretice indicate de literatura de specialitate se clasifică în două grupe: metode aproximative și metode exacte.

Metodele aproximative fac uz numai de bilanțul de materiale și de relația de echilibru al fazelor, și pentru a simplifica calculul nu se iau în considerație relațiile bilanțului termic. Folosirea acestor metode are justificare în cazul cînd erorile de calcul introduse de ipotezele de simplificare admise nu sînt mari. Aceste ipoteze de simplificare sînt:

1. Schimbarea căldurilor sensibile de-a lungul coloanei este neglijabilă.

2. Căldurile latente molare ale componentelor sînt egale.

Metodele aproximative de calcul nu dau rezultate exacte, erorile de calcul fiind mari în special la hidrocarburile cu puncte de fierbere distanțate, și aceasta deoarece pentru aceste hidrocarburi căldurile latente molare diferă considerabil.

Metodele exacte de calcul țin seamă și de relațiile bilanțului termic, elimină prin aceasta ipotezele de simplificare citate, și din această cauză pot fi aplicate în toate cazurile de fracționare. Din grupa metodelor exacte fac parte: metoda algebrică de calcul al compoziției din taler în taler și metodele grafice Ponchon și Tregubov. Metodele exacte sînt laborioase, în special metoda algebrică de calcul al compoziției din taler în taler, și din această cauză calcularea numărului de talere teoretice după aceste metode se face numai în anumite cazuri.

Metodele grafice exacte simplifică într-o măsură oarecare calculul, însă determinarea numărului de talere la superfracționarea sistemelor binare întîmpină dificultăți în regiunile extreme ale curbelor, deoarece suprafața de lucru pe grafic se îngustează foarte mult. Aceste dificultăți se accentuează cu atît mai mult cu cît gradul de puritate fixat este mai mare și cu cît diferența dintre punctele de fierbere ale componentelor este mai mică.

Din aceste cauze, în această lucrare, pentru superfracționarea sistemelor binare se indică o nouă metodă de calcul al numărului de talere teoretice. Această metodă elimină dificultățile amintite ale metodelor grafice, folosește în calcul și relațiile bilanțului termic, simplifică metodologia de lucru și, în consecință, permite lărgirea domeniului de utilizare a metodelor exacte de proiectare. Prin aceasta, exactitatea metodelor de calcul și de siguranță în proiectare cresc. Utilitatea acestei metode este justificată practic de dezvoltarea care au luat-o în prezent procesele de superfracționare, legate de asigurarea cu materii prime de înaltă puritate a procedeelor petrochimice (polimerizări, alchilări, izomerizări etc.), și teoretic de faptul că această metodă stabilește o formulă de calcul din care se poate deduce, mai explicit decît la metodele prezentate, influența pe care o au factorii termici asupra numărului de talere teoretice.

Deducerea acestei formule de calcul constă în transcrierea analitică a procedeului de lucru al metodei grafice Tregubov, iar metodologia de lucru va fi exemplificată în cele ce urmează separat pentru fiecare zonă a coloanei. Pentru aceasta se consideră (fig. 1) diagrama Tregubov trasată pentru zona de rectificare a coloanei de superfracționare și, deoarece pentru aceste procese $x_p = 0{,}995 - 1$, se fixează poziția polului real în punctul de coordonate ($x_p = 1$, $Hx_p + Q_c$). Prin aceasta linia de operație a zonei de rectificare trece prin punctul (1 ; 1), și, în consecință, suprafața cuprinsă între curba de echilibru și linia de operație se îngustează, iar din această cauză numărul de talere determinat va fi puțin mai mare decît cel real. Cu alte cuvinte calculul numărului de talere se face cu un mic coeficient de siguranță.

În această situație, pentru simplificarea calculului se face o schimbare adecvată de coordonate și se consideră pentru zona de rectificare:

— poziția polului fixat ca mai sus drept originea axelor;

— axa OX; axa concentrațiilor componentului greu;

— axa OY; axa entalpiilor cu sensul invers celui obișnuit.

În calcule se utilizează următoarele notații:

X, x — fracții molare ale componentului greu, respectiv ușor în fază lichidă;

Y, y — fracții molare ale componentului greu, respectiv ușor în fază de vapori;

R — numărul moli reflux; B — numărul moli produs de fund al coloanei;
$h_x - h_y$ — entalpia lichidului la punct de fierbere, respectiv entalpia vaporilor la punct de rouă în noile coordonate alese;
H_x, H_y — entalpia lichidului la punct de fierbere, respectiv entalpia vaporilor la punct de rouă în coordonate Tregubov;
Q_c, Q_b — sarcina termică a condensatorului și a refierbătorului;
n — numărul de talere teoretice;
α — volatilitatea relativă;
L_1, L_2 — călduri latente molare de vaporizare a componenților.

Indicii de mai jos se referă la următoarele:
p — produs de vîrf al coloanei (distilat);
b — produs de fund al coloanei (reziduu);
f — alimentare;
i — număr de ordine;
$'$ — zona de epuizare a coloanei.

Deoarece raza polară corespunzătoare rației minime de reflux este o dreaptă care trece prin punctele de coordonate (x_f, H_{x_f}) și (y_f, H_{y_f}) ecuația ei în coordonate Tregubov este:

$$H = \frac{H_{y_f} - H_{x_f}}{y_f - x_f}(x - x_f) + H_{x_f}$$

Pentru $x = xp$ se obține ordonata polului Π_{min}:

$$H_{x_p} + Q_{c\cdot min} = \frac{H_{y_f} - H_{x_f}}{y_f - x_f}(x_p - x_f) + H_{x_f}$$

de unde:

$$Q_{c\cdot min} = \frac{H_{y_f} - H_{x_f}}{y_f - x_f}(x_p - x_f) + H_{x_f} - H_{x_p} \quad (1)$$

Din bilanțul termic pe condensator rezultă rația minimă de reflux:

$$R_{min} = \frac{Q_{c\cdot min}}{H_{y_f} - H_{x_f}} \quad (2)$$

Rația reală de reflux este:

$$R = K \cdot R \cdot minim,$$

unde

$$K = const.$$

și deci din același bilanț termic rezultă sarcina termică a condensatorului corespunzătoare rației reale de reflux:

$$Q_c = (R + 1)(H_{y_p} - H_{x_p}) \quad (3)$$

În prima etapă de calcul se face ipoteza simplificatoare că entalpiile lichidului la punct de fierbere și ale vaporilor la punct de rouă variază liniar cu concentrațiile pe întreg domeniul de variație a concentrației de la X_f la X_p și, respectiv, de la Y_f la Y_p. Referitor la aceasta se poate face mențiunea că în etapele următoare de calcul se iau în considerație variații liniare ale entalpiilor cu concentrațiile pe porțiuni mai mici și se asimilează variația reală a entalpiilor cu concentrația pe întreg domeniul, cu o sumă de variații liniare componente pe porțiuni mici. Cu cît numărul de porțiuni componente este mai mare cu atît rezultatele obținute sînt mai exacte, iar din punct de vedere teoretic la un număr infinit de porțiuni exactitatea metodei prezentate va fi maximă.

În concluzie, în sistemul de coordonate ales, în condițiile alimentării la punct de fierbere și ale admiterii ipotezelor de simplificare menționate pentru prima etapă de calcul, funcțiile $h_X = f(X)$, $h = f(Y)$ și razele polare $h = f(X$ sau $Y)$ vor reprezenta linii drepte, ale căror ecuații vor fi de forma:

$$h_X = aX + b \quad (4)$$

$$h_Y = a_1 Y + b_1 \quad (5)$$

$$h = AX \quad \text{sau} \quad h = AY. \quad (6)$$

Cu acest mod de reprezentare grafică se determină numărul de talere teoretice prin metoda Tregubov (fig. 1) adică din curba de echilibru se află concentrația fluxului de vapori Y_1 în echilibru cu lichidul de compoziția X_f. Prin punctul A situat pe dreapta h_Y de abscisă Y_1 se duce o rază polară pînă la intersecția cu dreapta $h_X(A')$. Abscisa X_2 a punctului A' reprezintă concentrația fluxului de lichid în dezechilibru cu fluxul de vapori de compoziția Y_1. În continuare cu ajutorul aceleiași metode se află concentrația Y_2 în echilibru X_2 și X_3 în dezechilibru cu Y_2 etc., pînă cînd se obține Y_p, fracția molară a componentului urmărit în produsul de vîrf al coloanei. Procedînd în felul arătat de la X_f la Y_p se obține numărul de talere teoretice necesare, care este egal cu numărul de intersecții ale razelor polare cu dreapta h_Y.

Exprimînd analitic metodologia prezentată se obțin valorile absciselor punctelor de intersecție A, B, C, D ..., care prin generalizare duc la relația de calcul al numărului de talere teoretice pentru zona de rectificare a coloanei.

Din curba de echilibru scrisă pentru componentul greu se obține:

$$A) \quad Y_1 = \frac{X_1}{\alpha - (\alpha - 1)X_1}$$

Deoarece în punctul A de abscisa Y_1, dreapta entalpiei vaporilor se intersectează cu raza polară, înseamnă că funcțiile h_Y și h în acest punct au aceeași valoare, adică:

$$A_1 Y_1 = a_1 Y_1 + b_1$$

de unde rezultă coeficientul unghiular A_1 al razei polare:

$$A_1 = a_1 + \frac{b_1}{Y_1} = a_1 + \frac{\alpha - (\alpha - 1)X_1}{X_1} b_1$$

Deci ecuația razei polare care trece prin punctul A funcție de variabila X este:

$$h = \left[a_1 + \frac{\alpha - (\alpha - 1)X_1}{X_1} \cdot b_1 \right] X$$

Valoarea abscisei X_2 a punctului (A') de intersecție a acestei raze polare cu dreapta entalpiei lichidului se află rezolvînd în X_2 sistemul de ecuații:

$$h = \left[a_1 + \frac{\alpha - (\alpha - 1)X_1}{x_1} \cdot b_1 \right] X_2$$

$$h = aX_2 + b$$

Notînd:

$$a_1 - a = m$$

$$\frac{b}{b_1} = W,$$

se obţine:

$$A')\ X_2 = \frac{b}{m + \frac{b_1}{Y_1}} = \frac{WX_1}{\alpha - \left(\alpha - \frac{m}{b_1} - 1\right) X_1}$$

Concentraţia Y_2 a fluxului de vapori în echilibru cu fluxul de lichid de concentraţia X_2 va fi conform ecuaţiei de echilibru:

$$B)\ Y_2 = \frac{X_2}{\alpha - (\alpha - 1)\, X_2} =$$

$$= \frac{WX_1}{\alpha\left[\alpha - \left(\alpha - \frac{m}{b_1} - 1\right) X_1\right] - (\alpha - 1)WX_1}$$

Urmînd acelaşi raţionament şi pentru celelalte puncte de intersecţie C, D, E, F... etc. se determină expresiile absciselor lor.

Astfel pentru punctul C:

$$B')\ X_3 = \frac{b}{m + \frac{b_1}{y_2}} =$$

$$= \frac{W^2X_1}{\alpha\left[\alpha\left(\alpha - \frac{m}{b_1} - 1\right) X_1\right] - \left(\alpha - \frac{m}{b_1} - 1\right) WX_1}$$

$$Y_3 = \frac{X_3}{\alpha - (\alpha - 1)X_3} =$$

$$= \frac{W^2X_1}{\alpha\left\{\alpha\left[\alpha - \left(\alpha - \frac{m}{b_1} - 1\right) X_1\right] - \left(\alpha - \frac{M}{b_1} - 1\right) WX_1 - (\alpha - 1)W^2X_1}$$

..... ş.a.m.d.

Notînd:

$$\left(\alpha - \frac{m}{b_1} - 1\right) X_1 = V$$

şi recapitulînd se obţine pentru absciselele intersecţiilor razelor polare cu dreapta entalpiei vaporilor următoarele valori ale absciselor lor:

$$Y_1 = \frac{X_1}{\alpha - (\alpha - 1)\, X_1 + \frac{m}{b_1} X_1 - \frac{m}{b_1} X_1} =$$

$$= \frac{X_1}{\alpha - \left(\alpha - \frac{m}{b_1} - 1\right) X_1 - \frac{m}{b_1} X_1} =$$

$$= \frac{X_1}{\alpha - V\left(\frac{\alpha - W}{\alpha - W}\right) - \frac{m}{b_1} X_1}$$

$$Y_2 = \frac{WX_1}{\alpha\left[\alpha - \left(\alpha - \frac{m}{b_1} - 1\right) X_1\right] - \left(\alpha - 1\right) WX_1 + \frac{m}{b_1} WX_1 - \frac{m}{b_1} WX_1} =$$

$$= \frac{WX_1}{\alpha^2 - V(\alpha + W) - \frac{m}{b_1} WX_1} =$$

$$= \frac{WX_1}{\alpha^2 - V\left(\frac{\alpha^2 - W^2}{\alpha - W}\right) - \frac{m}{b_1} WX_1}$$

$$Y_3 = \frac{W^2X_1}{\alpha\left\{\alpha\left[\alpha - \left(\alpha - \frac{m}{b_1} - 1\right) X_1\right] - \left(\alpha - \frac{m}{b_1} - 1\right) WX_1\right\} -}$$

$$\frac{W^2X_1}{-(\alpha - 1)\, W^2X_1 + \frac{m}{b_1} W^2X_1 - \frac{m}{b_1} W^2X_1} =$$

$$= \frac{W^2X_1}{\alpha^3 - V(\alpha^2 - \alpha W - W^2) - \frac{m}{b_1} W^2X_1} =$$

$$= \frac{W^2X_1}{\alpha^3 - V\left(\frac{\alpha^3 - W^3}{\alpha - W}\right) - \frac{m}{b_1} W^2X_1}$$

Generalizînd, abscisa Y_n, corespunzătoare intersecţiei razei polare n cu entalpia vaporilor, este:

$$Y_n = \frac{W^{n-1}X_1}{\alpha^n - V(\alpha^n + \alpha^{n-1}W + \ldots + \alpha W^{n-1} + W^n)} =$$

$$= \frac{W^{n-1}X_1}{\alpha - V\left(\frac{\alpha^n - W^n}{\alpha - W}\right) - \frac{m}{b_1} W^{n-1}X_1}$$

Revenind la notaţiile obişnuite şi înlocuind pentru condensare totală $Y_n = 1 - x_p$ şi $X_1 = 1 - x_f$ după transformări se obţine:

$$\left(\frac{\alpha}{w}\right)^n = \frac{\frac{\alpha - W}{1 - x_p} - W\left(\alpha - \frac{m}{b_1} - 1\right) + \frac{m}{b_1}\left(\alpha - W\right)}{\frac{W(\alpha - W)}{1 - x_f} - W\left(\alpha - \frac{m}{b_1} - 1\right)} \quad (9)$$

Din această relaţie rezultă relaţia de calcul al numărului de talere teoretice pentru zona de rectificare a coloanei:

$$n = \frac{\lg\left[\frac{\alpha - W}{1 - x_p} - W\left(\alpha - \frac{m}{b_1} - 1\right) + \frac{m}{b_1}(\alpha - W)\right] -}{\lg\alpha - \lg W}$$

$$\frac{-\lg\left[\frac{W(\alpha - W)}{1 - x_f} - W\left(\alpha - \frac{m}{b_1} - 1\right)\right]}{\lg\alpha - \lg W} \quad (10)$$

Evident (fig. 1) că pentru intervalul considerat:

$$a_1 = \frac{H_{y_f} - H_{y_p}}{y_f - y_p} \quad (11)$$

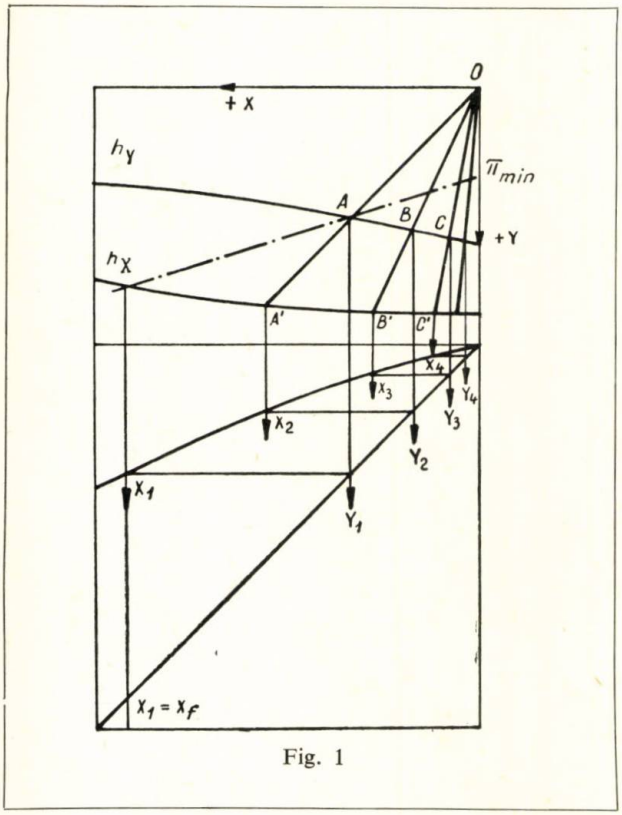


Fig. 1

$$a = \frac{H_{x_f} - H_{x_p}}{x_f - x_p} \tag{12}$$

$$m = a_1 - a \tag{13}$$

$$b = Q_c \tag{14}$$

$$b_1 = (X_{x_p} + Q_c) - H_{y_p} = Q_c - (H_{y_p} - H_{x_p}) = Q_c - L_1 \tag{15}$$

$$W = \frac{b}{b_1} = \frac{Q_c}{Q_c - (H_{y_p} - H_{x_p})} \tag{16}$$

Înlocuind Q_c din relația (3) în relația (16) se obține:

$$W = \frac{(R+1)(H_{y_p} - H_{x_p})}{(R+1)(H_{y_p} - H_{x_p}) - (H_{y_p} - H_{x_p})} = \frac{R+1}{R} \tag{17}$$

Cînd se consideră că schimbarea căldurilor sensibile de-a lungul coloanei este neglijabilă și căldurile latente ale componenților sînt egale $m = 0$, deoarece $H_{x_f} - H_{x_p} = 0$; $H_{y_f} - H_{y_p} = 0$ și ca atare formula (9) devine pentru acest caz, justificat din punct de vedere teoretic, relația metodei aproximative de calcul al numărului de talere teoretice pentru zona de rectificare [1].

$$\left(\frac{\alpha}{W}\right)^n = \frac{\dfrac{\alpha - W}{1 - x_p} - W(\alpha - 1)}{\dfrac{W(\alpha - W)}{1 - x_f} - W(\alpha - 1)} \tag{18}$$

La reflux minim, $n = \infty$ și din relația (9) rezultă și înlocuind W din relația (17) se obține:

$$\frac{W(\alpha - W)}{1 - x_f} - W\left(\alpha - \frac{m}{b} - 1\right) = 0$$

$$R_{min} = \frac{1}{x_f\left(\alpha - \frac{m}{b_1} - 1\right) + \frac{m}{b_1}} \tag{19}$$

Pentru $R = \infty$; $b_1 = \infty$; $\dfrac{m}{b_1} = O$, $W = 1$ și $n = n_{min}$ și din (9) prin înlocuire se obține:

$$\alpha^{n_{min}} = \frac{\dfrac{1}{1 - x_p} - 1}{\dfrac{1}{1 - x_f} - 1};$$

sau:

$$n_{min} = \frac{\log \dfrac{x_p}{1 - x_p} - \log \dfrac{x_f}{1 - x_f}}{\log \alpha} \tag{20}$$

Așa cum s-a menționat în studiul introductiv pentru mărirea exactității metodei se asimilează variația reală a entalpiilor cu concentrațiile cu o sumă de variații liniare componente pe porțiuni mici. Determinînd pentru fiecare porțiune în parte numărul de talere teoretice cu formula (10) și însumîndu-le se obține numărul de talere ale zonei de rectificare.

Evident că pentru porțiunea i formula de calcul (10) devine:

$$n_i = \frac{\log\left[\dfrac{\alpha_i - W_i}{1 - y_{i+1}} + W\left(\alpha_i - \dfrac{m_i}{b_{1,i}} - 1\right) + \dfrac{m_i}{b_{1,i}}(\alpha_i - W_i)\right] - \log\left[\dfrac{W_i(\alpha_i - W_i)}{1 - x_i} - W_i\left(\alpha_i - \dfrac{m_i}{b_{1,i}} - 1\right)\right]}{\log \alpha_i - \lg W_i} \tag{21}$$

numărul total de talere N fiind egal cu:

$$N = \sum_1^n n_i \tag{22}$$

Mărimile α_i, m_i, b_i $b_{1,i}$ și W_i se calculează pentru fiecare porțiune în parte: α_i prin metodele cunoscute, iar celelalte, evident, după următoarele formule generale:

$$a_i = \frac{H_{x_i} - H_{x_{i+1}}}{x_i - x_{i+1}} \tag{23}$$

$$a_{1,i} = \frac{H_{y_i} - H_{y_{i+1}}}{y_i - y_{i+1}} \tag{24}$$

$$m_i = a_{1,i} - a_i \tag{25}$$

$$b_i = (H_{x_p} + Q_c) - H_{x_i} - a_i(1 - X_i) \tag{26}$$

$$b_{1,i} = (H_{x_p} + Q_c) - H_{y_i} - a_{1,i}(1 - Y_i) \tag{27}$$

$$W_i = \frac{b_i}{b_{1,i}}$$

Pentru calculul zonei de epuizare se urmărește aceeași demonstrație analitică ca și la zona de rectificare, însă pentru acest caz se alege următorul sistem de coordonate:

— poziția polului real fixat prin aproximație în punctul de coordonate $x_b = 1$, $X_{x_b} - \frac{Q_B}{B}$ drept originea axelor;

— axa Ox — axa concentrațiilor componentului mai volatil, — axa Oy — axa entalpiilor cu sensul normal din vechea reprezentare. Prin fixarea polului real în poziția arătată, din aceleași considerente ca la zona de rectificare, calculul numărului de talere se face cu un mic coeficient de siguranță. În sistemul de coordonate ales se consideră la fel în domeniul x_f la x_b și y_f la y_b funcțiile $h_x = f(x)$ și $h_y = f(y)$ și razele polare vor reprezenta linii drepte, și ecuațiile lor vor fi de forma:

$$h'_x = a' x + b' \tag{29}$$

$$h'_y = a'_1 x + b'_1 \tag{30}$$

$$h' = A'x \text{ sau } h' = A'y \tag{31}$$

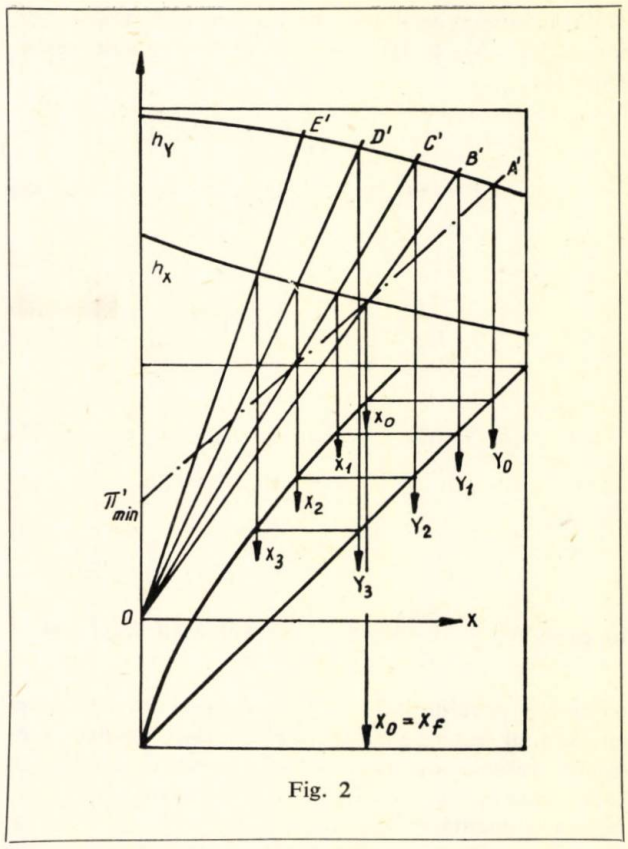


Fig. 2

Din figura 2, conform metodei Tregubov, se deduce că numărul de talere este egal cu numărul de intersecții A, B, C ... ale razelor polare cu dreapta h'_x. Exprimînd analitic valorile absciselor lor $x_1, x_2 \ldots x_n$, se determină și pentru zona de epuizare o formulă de calcul al numărului de talere asemănătoare cu cea a zonei de rectificare. Pentru aceasta se scrie ecuația razei polare care trece prin punctul A de coordonate cunoscute (x_f; H_{xf}) și se determină prin rezolvarea sistemului de ecuații; $h_{y_1} = a_1 Y_1 + b_1$; $h_{y_1} = A y_1$, abscisa y_1 a punctului A'. Procedînd în acest mod de la x_f la x_b se obține prin generalizare pentru abscisa x_n următoarea expresie:

$$x_{n'} = \frac{W'^{n'} x_f}{\alpha^{n'}\left(1 + \frac{m'}{b'} x_f\right) - \left(\alpha - \frac{m'}{b'} - 1\right) x_f \left(\frac{\alpha^{n'} - W'^{n'}}{\alpha - W}\right) W' - \frac{m'}{b'} W'^{n'} x_f} \tag{32}$$

Deoarece $x_n = x_b$ și explicitînd se obține:

$$\left(\frac{\alpha}{W'}\right)^{n'} = \frac{\frac{\alpha - W'}{xb} - W'\left(\alpha - \frac{m'}{b'} - 1\right) + \frac{m'}{b'}(\alpha - W')}{\left(1 + \frac{m'}{b'} x_f\right)\frac{\alpha - w'}{x_f} - w'\left(\alpha - \frac{m'}{b'} - 1\right)} \tag{33}$$

de unde rezultă formula de calcul al numărului de talere teoretice pentru zona de epuizare a coloanei:

$$n' = \frac{\log\left[\frac{\alpha - W'}{xb} - W'\left(\alpha - \frac{m'}{b'} - 1\right) + \frac{m'}{b'}(\alpha - W')\right] - \log\left[\left(1 + \frac{m'}{b'} x_f\right)\frac{\alpha - W'}{x_f} - W'\left(\alpha - \frac{m'}{b'} - 1\right)\right]}{\log \alpha - \log W'} \tag{34}$$

În cazul cînd se dorește mărirea exactității metodei, calculul se efectuează pe porțiuni și în acest caz, similar cu zona de rectificare, relația de calcul al numărului de talere devine:

$$N' = \sum_{1}^{n'} n'_i \tag{35}$$

unde:

$$n'_i = \frac{\text{Log}\left[\frac{\alpha_i - W'_i}{x_{i+1}} - W'_i\left(\alpha_i - \frac{m'_i}{b'_i} - 1\right) + \frac{m'_i}{b'_i}\left(\alpha_i - W'_i\right)\right] - \log\left[\left(1 + \frac{m'_i}{b'_i} x_i\right)\frac{\alpha_i - W'_i}{x_i} - W'_i\left(\alpha_i - \frac{m'_i}{b'_i} - 1\right)\right]}{\log \alpha_i - \log W'_i} \tag{36}$$

Mărimile α_i se determină prin metode cunoscute, iar m_i', b_i', $b_{1,i}'$ și W_i' evident cu următoarele relații (fig. 2):

$$a_i' = (H_{x_i} - H_{x_{i+1}}) : (x_i - x_{i+1}) \tag{37}$$

$$a_{1i}' = (H_{y_i} - H_{y_{i+1}}) : (y_i - y_{i+1}) \tag{38}$$

$$m_i' = a_i' - a_{1,i}' \tag{39}$$

$$b_i' = H_{x_i} - \left(H_{x_b} - \frac{Q_B}{B}\right) - a_i' x_i \tag{40}$$

$$b_{1,i}' = H_{y_i} - \left(H_{x_b} - \frac{Q_B}{B}\right) - a_{1,i}' y_i \tag{41}$$

$$W_i' = \frac{b_{1,i}'}{b_i'} \tag{42}$$

în care $\left(H_{xb} - \frac{Q_B}{B}\right)$ reprezintă valoarea algebrică a ordonatei polului real din zona de epuizare a coloanei cu semnul corespunzător reprezentării grafice Tregubov. Intersectînd raza polară a zonei de rectificare care trece prin punctul de coordonare (x_f, H_{xf}), pentru alimentare la punct de fierbere, cu dreapta $x = x_b$, conform metodei grafice Tregubov, se obține valoarea algebrică a acestei ordonate:

$$\left(H_{x_b} - \frac{Q_B}{B}\right) = H_{x_f} - \frac{(H_{x_p} + Q_c) - H_{x_f}}{x_p - x_f}(x_f - x_b) \tag{43}$$

În concluzie, numărul total de talere N_T va fi egal cu suma talerelor din cele două zone ale coloanei:

$$H_T = n + n' = \sum_1^n n_i + \sum_1^{n'} n_i' \tag{44}$$

Pentru cazul cînd se acceptă ca valabile ipotezele de simplificare a metodelor de calcul aproximative $m = 0$, iar relația (34) reprezintă relația metodei aproximative de calcul al numărului de talere teoretice pentru zona de epuizare [1]:

$$\left(\frac{\alpha}{W'}\right)^{n'} = \frac{\frac{\alpha - W'}{x_b} - W'(\alpha - 1)}{\frac{\alpha - W'}{x_f} - W'(\alpha - 1)} \tag{45}$$

unde:

$$W' = \frac{R'}{R' - B} \tag{46}$$

La reflux minim, $n = \infty$, și din relația (34) se obține:

$$\left(1 + \frac{m'}{b'} x_f\right)\frac{\alpha - W'}{x_f} - W'\left(\alpha - \frac{m'}{b'} - 1\right) = 0$$

de unde rezultă:

$$W' = \frac{\left(1 + \frac{m'}{b'} x_f\right)\alpha}{1 + (\alpha - 1) x_f} \tag{47}$$

Pentru $R = \infty$ $W' = 1$, $b'_1 = \infty$, $m'/b' = 0$ și relația (34) devine:

$$\alpha^{n'_{min}} = \frac{\frac{\alpha - 1}{x_b} - (\alpha - 1)}{\frac{\alpha - 1}{x_f} - (\alpha - 1)} = \frac{\frac{1}{x_b} - 1}{\frac{1}{x_f} - 1}$$

$$n'_{min} = \frac{\log\left(\frac{1 - x_b}{x_b}\right) - \log\left(\frac{1 - x_f}{x_f}\right)}{\log \alpha} \tag{48}$$

La reflux infinit numărul total de talere din coloană se obține adunînd relațiile (20) cu (48):

$$N_{min} = n_{min} + n'_{min} = \frac{\log \frac{x_p (1 - x_b)}{x_b (1 - x_p)}}{\log \alpha}$$

și dacă se scade talerul pentru refierbătorul coloanei se obține:

$$N_{min} = \frac{\log \frac{x_p (1 - x_b)}{x_b (1 - x_p)}}{\log \alpha} - 1 \tag{49}$$

care reprezintă formula de calcul Fenske.

Pentru verificarea exactității metodei analitice prezentate s-a calculat numărul de talere teoretice necesare separării amestecului propan-izobutan pentru următoarele condiții: $R = 1{,}5$. R_{min}, presiune pe coloană 9,8 ata, alimentarea este la punct de fierbere și produsele au respectiv $x_f = 0{,}507$; $x_p = 0{,}999$ și $x_b = 0{,}002$.

Rezultatele obținute sînt trecute, comparativ cu rezultatele metodelor grafice și aproximative, în tabela 1.

Entalpiile lichidului și vaporilor s-au calculat cu relațiile:

$$H_x = x_1 q_1 + q_2 (1 - x_1) \tag{50}$$

$$H_y = Y_1 Q_1 + Q_2 (1 - Y_1) \tag{51}$$

iar conținutul caloric q, kcal/kg, s-a calculat cu formula Cragoe:

$$q = \frac{1}{(d_{15}^{15})^{1/2}} (0{,}403\ t + 0{,}000405\ t^2) \tag{52}$$

iar:

$$Q_1 = q_1 + L_1 \tag{53}$$

$$Q_2 = q_2 + L_2 \tag{54}$$

Din studiul prezentat se desprind următoarele concluzii:

Concluzii

1. Exactitatea metodelor grafice depinde de scara la care se construieşte graficul, de numărul de date de echilibru care există la dispoziţie şi de priceperea personalului care execută determinările. Astfel, pentru amestecul $C_3/i—C_4$ graficul s-a construit la dimensiunile 1 m × 1,5 m şi s-au extrapolat în plus la construcţia curbei de echilibru prin calcul coordonatele a încă 25 de puncte. Numai în acest caz rezultatele metodei grafice au devenit comparabile cu cele ale metodei analitice. Din această cauză se apreciază că, în special pentru cazul superfracţionărilor, metodele analitice termice elimină dificultăţile pe care le prezintă metodele grafice.

Tabela 1

INTERVALUL	Nr. de talere teoretice determinat: grafic metoda Tregubov	analitic	cu metoda analitică aproximativă
1. ZONA DE RECTIFICARE	—	—	—
0,507—0,658	2,184	2,180	2,070
0,658—0,834	2,484	2,400	2,330
0,834—0,999	10,000	10,150	10,100
0,507—0,999 (S. 1)	14,668	14,730	14,500
0,507—0,999	14,700	14,540	—
0,507—0,834 (S. 2)	4,668	4,580	—
0,507—0,834	4,668	4,580	—
0,834—0,999	10,000	10,150	—
0,507—0,834	4,668	4,580	—
0,507—0,999 (S. 3)	14,700	14,730	
2. ZONA DE EPUIZARE			
0,507 —0,374	2,590	2,580	2,650
0,374 —0,268	1,640	1,650	1,620
0,268 —0,857	1,850	1,820	1,730
0,157 —0,0724	2,040	2,070	2,060
0,0724—0,002	8,000	8,110	8,080
0,507 —0,002 (S.1)	16,120	16,220	16,140
0,507 —0,002	16,000	18,250	18,250
0,507 —0,0724	8,000	8,270	—
0,507 —0,0724 (S.2)	8,120	8,110	—
0,507 —0,0724	8,120	8,270	—
0,0724—0,002	8,000	8,110	—
0,507 —0,002 (S.3)	16,120	16,380	—

2. Comparînd datele din tabela 1 şi ţinînd cont de observaţiile de la punctul 1, rezultă că metoda analitică de determinare a numărului de talere pe porţiuni prezintă o exactitate foarte bună. Deoarece efectuînd calculul pe un număr de porţiuni mic (2—3), se obţin rezultate care satisfac cerinţele calculului, practic înseamnă că rapiditatea metodei este satisfăcătoare.

3. Pentru cazul cînd influenţa factorilor termici este mică, cum este în cazul amestecului considerat $C_3/i—C_4$, se poate considera $m = 0$, şi calculul numărului de talere se efectuează pe porţiuni cu formula metodei aproximative de calcul [1]. Evident, folosirea acestei metode are sens la sisteme care prezintă abateri de la idealitate, cînd pentru fiecare porţiune se determină volatilităţi relative medii. Prin aceasta calculul se simplifică, iar exactitatea metodei în forma prezentată de autorul ei se îmbunătăţeşte (tabela 1). Deşi rezultatele metodelor analitice de calcul pe porţiuni, pentru amestecul considerat, sînt practic apropiate, totuşi din ele se desprind următoarele concluzii:

— metoda de calcul pe porţiuni simplificate asigură cert un coeficient de siguranţă numai faţă de metodele grafice aproximative;

— în general se constată că diferenţa dintre numărul de talere teoretice determinat prin metodele exacte şi cele aproximative este mai mare în porţiunea de alimentare a celor două zone ale coloanei şi scade cu cît ne apropiem către vîrful sau baza coloanei, atingînd în porţiunile apropiate de aceste puncte valori foarte mici, practic nule. Aceasta se explică prin aceea că linia de operaţie reală este o curbă oarecare, care la extremităţile coloanei se suprapune peste linia de operaţie aproximativă, care este o dreaptă.

4. Din studiul prezentat rezultă că influenţa factorilor termici asupra numărului de talere teoretice poate fi exprimată de influenţa pe care o au « coeficientul unghiular termic W» şi factorul « corecţiei termice m/b» în relaţiile de calcul (10 şi 34) al numărului de talere teoretice.

Factorul m/b acţionează diferit pe înălţimea coloanei, prezentînd acţiuni contrare chiar în cadrul aceleiaşi zone din coloană, fiind pozitiv, negativ sau chiar nul. Această acţiune este foarte complexă şi poate fi exprimată de relaţiile:

— pentru zona de rectificare:

$$\frac{m}{b_1} = \frac{1}{b_1}\left(\frac{dh_y}{d_y} - \frac{dh_x}{dx}\right) \tag{55}$$

— pentru zona de epuizare:

$$\frac{m'}{b'} = \frac{1}{b'}\left(\frac{dh_x}{dx} - \frac{dh_y}{d_y}\right) \tag{56}$$

unde d este derivata funcţiilor respective în punctele de coordonate x, y.

Deoarece expresiile algebrice ale lui m/b şi cele ale lui w sînt foarte complicate şi de cele mai multe ori nu se cunosc, s-a recurs la reprezentarea lor simplificată ca în relaţiile (23—28) şi (37—42). Din aceste expresii rezultă că aceste mărimi sînt funcţie de următorii parametri mai importanţi: raţie de reflux, diferenţă între punctele de fierbere ale componenţilor şi abateri de la idealitate, pe care le prezintă amestecul considerat.

Astfel, dacă raţia de reflux este foarte mare, influenţa factorilor termici este mică, indiferent de natura influenţei celorlalţi factori. Aceasta deoarece

în acest caz b_1, respectiv b sînt foarte mari şi la $R_{infinit}$ $w = w' = 1$, $m/b_1 = m/b = 0$. Aceasta înseamnă că pentru $R_{infinit}$ formula Fenske este o metodă exactă de calcul al numărului de talere teoretice (49) şi că erorile de calcul al metodelor aproximative vor fi foarte mici cînd raţiile de reflux sînt foarte mari.

Cu cît diferenţa între punctele de fierbere al componenţilor este mai mare cu atît influenţa factorilor termici este mai mare şi, în consecinţă, cu atît erorile de calcul al metodelor aproximative vor fi mai mari.

Abaterile de la idealitate determină o influenţă foarte diferită a factorilor termici chiar în zone vecine ale coloanei de fracţionare, făcînd prin aceasta ca eroarea de calcul să prezinte variaţii bruşte pe înălţimea coloanei.

5. Faţă de metoda exactă de calcul din taler în taler prezentată de literatura de specialitate, metoda analitică prezintă următoarele avantaje:

— *Este o metodă mai rapidă de determinare, deoarece calculul se face din «grup în grup», şi nu din «taler în taler». Acest avantaj iese în evidenţă în mod special la proiectarea coloanelor cu un număr mare de talere.*

— Exprimă sub o formă mai explicită, printr-o expresie algebrică, dependenţa numărului de talere din factorii termici.

Dezavantajul principal al metodei analitice constă în faptul că eroarea de calcul depinde de gradul de puritate al produsului din vîrful şi baza coloanei, fiind cu atît mai mică cu cît puritatea produselor este mai mare.

Bibliografie

1. R o b u, V. I. Distilare-fracţionare, Ed. tehnică, Bucureşti, 1963.
2. Manualul chimistului II.
3. Fiziko-Himiceskie svoistva individualnih Uglevodorodov-Gostoptehizdat Moscova, 1960.

CĂRŢI NOI

TĂNASE IOANA:
« Tehnica cromatografică »

Editura tehnică, Bucureşti, 1967, 284 p., 30 tabele, 81 grafice, 78 cromatograme.

Metoda cromatografică şi-a lărgit din ce în ce mai mult sfera de aplicabilitate dovedindu-se în acelaşi timp şi indispensabilă unor tehnici complexe, care au ca scop detectarea, izolarea, dozarea, purificarea şi prepararea amino-acizilor, proteinelor şi acizilor nucleinici.

Editarea unei lucrări de tehnică cromatografică, care să se adreseze chimiştilor, biologilor, medicilor, farmaciştilor şi tuturor acelora care se ocupă cu chimia proteinelor şi a acizilor nucleici, s-a dovedit inperios necesară. Din aceste motive TEHNICA CROMATOGRAFICĂ, se dovedeşte a fi o lucrare deosebit de valoroasă, ea constituind o sinteză a principalelor lucrări apărute în acest domeniu în ultimii 15 ani.

În lucrarea menţionată sînt selecţionate şi redate într-o înlănţuire logică un număr de 100 de tehnici de laborator, dintre cele utile privind analiza cromatografică a amino-acizilor, proteinelor sanguine, proteinelor hormoni, protein-enzimelor, proteinelor din făina de grîu, bazelor azotate, nucleotidelor şi acizilor nuceinici, care să răspundă nevoilor practice şi posibilităţilor de a fi aplicate în condiţiile dotării tehnice a laboratoarelor din ţară.

Lucrarea se compune din trei părţi principale şi anume: În prima parte a lucrării sînt prezentate cromatografia pe hîrtie, pe bază de coloane schimbătoare de ioni, în strat subţire şi în faza gazoasă a amino-acizilor din virusuri, bacterii, drojdii, ţesuturi animale şi din alimente. Cromatografia proteinelor sanguine, a proteinelor hormoni, a proteinelor enzime şi a proteinelor vegetale constituie partea a doua a lucrării.

Partea a treia a lucrării se referă la cromatografia bazelor purinice şi pirinidinice, a nucleotidelor şi acizilor nucleici îndeosebi din microorganisme, ţesuturi vegetale şi animale.

Întrucît scopul lucrării de faţă este acela de a pune la îndemînă specialiştilor un îndreptar practic, nu s-a considerat necesară prezentarea bazelor teoretice ale metodei cromatografice care formează obiectul unor lucrări de specialitate apărute în ţară şi străinătate.

Selecţionarea materialului în mod judicios, redarea într-o formă clară precum şi larga informare bibliografică — circa 1250 indici bibliografici, folosită de autoare, fac ca lucrarea să fie de un real folos.

J. Herşcovici, P. Ionescu, Florica Ivan şi A. Anastasiu

EPURAREA UNOR APE REZIDUALE CU SULFURI

În ultimul an, Institutul de cercetări chimice a avut drept sarcină elaborarea unei tehnologii pentru epurarea unor ape reziduale cu conţinut de sulfuri, ape deversate în reţeaua orăşenească de canalizare.

Cercetările s-au făcut pentru uzina chimică « Getica », fabrica de medicamente « Sintofarm » şi uzina chimică « Neferal ».

Unităţile « Getica » şi « Sintofarm » au profil asemănător (sinteză organică), folosesc sulfura de sodiu sub formă de soluţie în scopul reducerii unor compuşi organici sau ca agent de condensare şi sînt amplasate pe cele două părţi ale aceleiaşi străzi.

Uzina chimică « Getica » deversează anual în canalizarea capitalei circa 1 800—2 000 m³ ape cu un conţinut de circa 8—10 t sulfuri, provenind de la decantarea, filtrarea şi spălarea coloranţilor sau de la spălarea vaselor de reacţie şi a vaselor de la staţia de dizolvare a sulfurii. Frecvenţele cu care se evacuează aceste ape sînt variabile şi de asemenea variază conţinutul în sulfură, care în mod obişnuit este de 5—50 g/dm³, putînd atinge chiar 100 g/dm³. Apele sînt puternic alcaline, avînd un $pH = 11$, şi conţin substanţe organice, tiosulfat de sodiu, sulfat de amoniu, hidroxid şi clorură de sodiu.

Cantitatea de apă reziduală rezultată de la filtrarea şi spălarea intermediarilor sau a vaselor de sulfură de la fabrica « Sintofarm » este de circa 1 000 m³/an, cu aproximativ 60 t sulfură de sodiu. Frecvenţele cu care se evacuează aceste ape sînt destul de regulate, dar conţinutul în sulfură variază în limite foarte largi, începînd cu 0,5 g/dm³ şi depăşind 100 g/dm³. Apele sînt alcaline, intens colorate în nuanţe de brun-roşcat sau verzui, sînt încărcate cu substanţe organice (oxidabilităţi anormal de ridicate, de 10—100 g/dm³ oxigen, determinate prin metoda cu bicromat) şi au o cantitate mare de suspensii (0,7—1,5 g/dm³).

La uzina « Neferal », cantitatea de apă care trebuie tratată anual este de 10 000 m³ cu circa 100 t sulfură de sodiu, rezultată din procesul de producţie.

Tabela 1

CARACTERIZAREA APELOR REZIDUALE PROVENITE DE LA UZINA « GETICA », FABRICA DE MEDICAMENTE « SINTOFARM » ŞI UZINA « NEFERAL »

Proveniența	Fabricaţia	Felul probei	Na2S g/l	*p*H	OBSERVAŢII
Uzina chimică « Getica »	Coloranţi	Spălare vas decantare			Substanţe organice, ape intens colorate
		şi sulfurizare	5— 20	10	Substanţe organice, ape intens colorate
		Ape decantare	112	11	Substanţe organice, ape intens colorate
		Ape spălare I, II	15— 70	10	Substanţe organice, sulfat de amoniu, colorate
		Ape filtrare, spălare	40—100	10	Substanţe organice, sulfat de amoniu, intens colorate
		Ape filtrare	25— 60	11	
		Ape spălare	5— 10	10	Substanţe, organice, ape intens colorate
		Ape spălare	5— 40	11	Substanţe organice, ape intens colorate
		Ape decantare	5	10	Creozoli, NaOH, ape intens colorate
		Apă spălare vase	5— 20	9	
Fabrica de medicamente « Sintofarm »	Produse de sinteză	Decantarea I	86	12	C.C.O—Cr 155 g/dm³ O brun-închis
		Decantarea II	49	12	C.C.O—Cr 85 g/dm³ O brun
		Decantarea III	26	11	C.C.O—Cr 80 g/dm³ O brun-deschis
		Spălare reactor	2	11	C.C.O—Cr 15 g/dm³ O galben-intens
		Amestec	68	12	C.C.O—Cr 120 g/dm³ O brun-închis
		Centrifugare	25	8	C.C.O—Cr 110 g/dm³ O brun-roşcat
		Spălare	2	7	C.C.O—Cr 75 g/dm³ O brun
		Amestec	22	7	C.C.O—Cr 94 g/dm³ O brun-roşcat
		Soluţie epuizată	60	11	C.C.O—Cr 123 g/dm³ O brun-închis
		Amestec	48	11	C.C.O—Cr 135 g/dm³ O brun-închis
Uzina « Neferal »	Precipit. $BaCO_3$	Precipitarea I	30—35	13	Carbonat de bariu suspensie
	Precipit. $BaCO_3$	Precipitarea II	30—35	13	Carbonat de bariu suspensie
	Precipit. $BaCO_3$	Precipitarea III	30—35	13	Carbonat de bariu suspensie
	Spălare precipitat	Spălarea I	20—25	13	Carbonat de bariu suspensie
	Spălare precipitat	Spălarea II	10—15	13	Carbonat de bariu suspensie
	Spălare precipitat	Spălarea III	5—10	13	Carbonat de bariu suspensie

Caracteristicile acestor ape sînt date în tabela 1.

Condiţiile impuse concentraţiei hidrogenului sulfurat în apele reziduale deversate în reţelele de canalizare orăşeneşti sînt foarte severe, chiar la valori ale acesteia care nu ar fi primejdioase pentru oameni sau organismele acvatice. La contactul cu ape acide se pot degaja cantităţi mici de hidrogen sulfurat gazos, care se acumulează în cămine, guri de vizitare etc. şi duc la grave accidente.

În condiţiile locale, epurarea biologică nu a putut fi aplicată, deoarece nu s-a dispus de suprafeţele mari impuse de perioadele lungi de retenţie necesare în strat subţire curgător; ca atare, a trebuit să se recurgă la tratarea chimică.

După cum se ştie, literatura de specialitate descrie numeroase procedee de distrugere a sulfurilor şi anume: [1]: desorbţia prin antrenare cu gaze, urmată de combustie [2], oxidarea cu diverşi agenţi [3], mergînd pînă la ozon [4] sau bioxid de sulf [5].

Au fost luate în studiu acele metode care asigurau distrugerea completă a sulfurilor, cu economicitate maximă în condiţiile dificile existente: niveluri înalte şi foarte variabile de sulfură (chiar în cazul omogenizării pe intervale raţionale de timp, datorită fabricaţiilor în campanii), prezenţa de substanţe organice diverse în cantitate mare.

S-a încercat tratarea cu sulfat feros [6 ,7] pentru cele trei tipuri de apă. Pentru o sedimentare mai rapidă a nămolului este necesară reducerea *p*H-lui iniţial de la 11—13 la 6—7 cu acid sulfuric 20%. Chiar în aceste condiţii, precipitatul rezultat este voluminos şi sedimentează greu, mai ales în cazul concentraţiilor mari de sulfură, după cum reiese din figura 1.

O metodă relativ simplă constă în folosirea hipocloritului de sodiu sub formă de soluţie 10%, după coborîrea *p*H-lui la 6—7. Depunerile rezultate sînt destul de mici, reprezentînd 10—15% din volumul iniţial al apei de tratat, dar prezenţa substanţelor organice măreşte considerabil consumul de hipoclorit faţă de cel teoretic.

Folosirea soluţiei de hipoclorit este legată de un consum suplimentar de hidroxid de sodiu (la prepararea reactivului), în condiţii în care apele au o alcalinitate iniţială ridicată.

S-a încercat ca atare clorurarea directă cu clor gazos. Încercările de laborator s-au efectuat într-un vas etanş cu agitare, în care după introducerea apei reziduale se barbotează clor; vasul este prevăzut cu

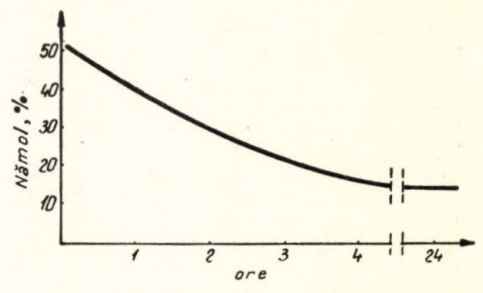


Fig. 1. Sedimentarea nămolului la tratarea cu sulfat feros; experimentări pe ape provenite de la fabrica « Sintofarm ».

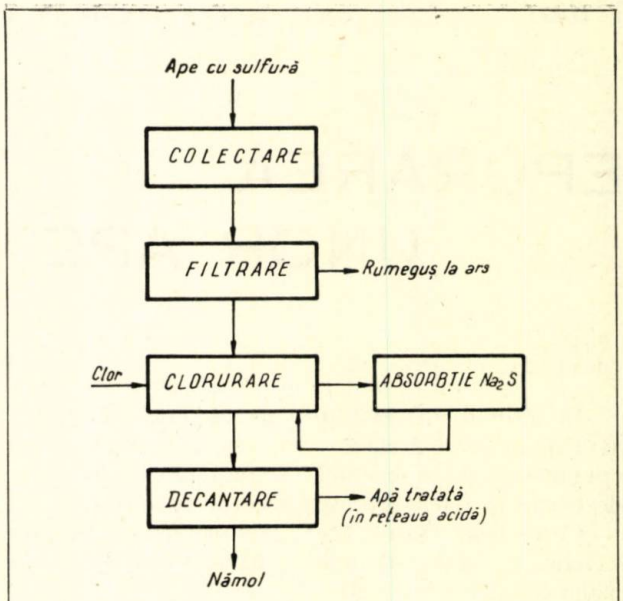


Fig. 2. Schema epurării cu clor gazos (ape de la fabrica de medicamente « Sintofarm »).

termometru şi ţeavă de evacuare a gazelor rezultate, care se captează în două barbotoare cu soluţie de hidroxid de sodiu 10%. Debitul de clor este astfel reglat încît clorul introdus să se consume integral în reacţie, pentru a avea un exces cît mai mic (viteză volumară optimă 3—6 h^{-1}). Acidul clorhidric format neutralizează treptat alcalinitatea proprie apelor şi coboară *p*H-ul sub 4. Reacţia este exotermă, temperatura finală ajungînd la 65°C.

Acest procedeu s-a dovedit eficace pentru toate tipurile de apă. Schema aplicării sale este dată în figura 2, cu referire la apele fabricii « Sintofarm ». Din figură reiese că apare o operaţie de filtrare pe rumeguş a apelor încărcate cu suspensii.

Experimentările făcute pe ape nedecantate şi nefiltrate arată că este necesar un exces de clor de circa 200% faţă de cel teoretic calculat pentru oxidarea sulfurii, exotermicitatea este mare, temperatura urcînd pînă la 98°C. La filtrarea apelor pe rumeguş de lemn, excesul de clor scade sub 15%, iar temperatura maximă este de 60°C (tabela 2.) După o decantare de circa 2 ore de la terminarea reacţiei se separă un nămol ce conţine substanţe organice (clorhidraţi ai aminelor) şi sulf, care reprezintă 15—30% din volumul iniţial al apei, cu umiditate de 85—90%. Apa rezultată este complet lipsită de sulfură, are *p*H-ul = 2 şi poate fi deversată în reţeaua acidă pentru neutralizare cu lapte de var.

Rezultate similare s-au obţinut pentru apele uzinelor «Getica» şi « Neferal ».

Soluţiile apoase cu conţinut mai mare de sulfuri sînt sensibile la oxidarea cu aer în domenii de concentraţii sub 2.10^{-3}M [8].

Acest fapt face să nu fie complet îndepărtate sulfurile prin aerare la timpi de oxidare convenabili, deşi după alţi autori [3], prin aerare sulfurile ar fi complet îndepărtate.

Încercările de laborator au arătat că prin barbotarea aerului la viteza volumară optimă, la tem-

Tabela 2

TRATAREA APELOR REZIDUALE DE LA FABRICA DE MEDICAMENTE «SINTOFARM» CU CLOR GAZOS

Fabricaţia	Na_2S, g/dm³	C.C.O. met. bicromat, g/dm³O	pH iniţial	Consum de clor total, g/dm³	Exces faţă de teoretic pt. Na_2S, %	Temperatura maximă, °C	pH final	OBSERVAŢII
Produse de sinteză	59	60	13	72	38	88	1	Apă decantată
	11	105	7	10	0	37	2	Apă decantată
	45	175	11,5	157	285	89	1	Apă nedecantată
	5	90	7,5	28	620	40	2	Apă nedecantată
	5	75	7,5	14	200	35	2	Apă decantată
	86	150	12	126	58	94	2	Apă nedecantată
	86	105	12	110	40	91	2,5	Apă decantată
	16	85	7,5	43	200	69	2	Apă nedecantată
	68	120	12	97	60	92	2,5	Apă nedecantată
	60	123	13	110	100	98	1,5	Apă nedecantată
	29	80	12	53	33	61	2	Apă decantată
	16	78	9	21	38	53	2	Apă nedecantată
	53	110	12	75	24	60	2,5	Apă filtrată
	46	130	12	49	17	55	2,5	Apă filtrată
	47	135	12	56	33	57	2,5	Apă nefiltrată
	47	103	12	47	11	48	2,5	Apă filtrată

peratura ambiantă, în prezenţă de catalizatori săruri de nichel şi mangan, oxidarea decurge iniţial cu viteză satisfăcătoare, formîndu-se oxianioni ai sulfului în soluţie. Viteza de oxidare scade apoi considerabil şi tinde să se plafoneze.

Este important să se asigure un timp de contact suficient de mare şi o barbotare cît mai uniformă, eficienţa aerării fiind funcţie de mărimea interfeţei aer-apă şi de reînnoirea rapidă a acestei interfeţe [9].

Metoda a dat rezultate foarte bune la experimentările făcute pe apele uzinelor « Getica » şi « Neferal », concentraţia în sulfură scăzînd sub 2 g/dm³.

Astfel, apele de la uzina « Getica », aerate într-o coloană cu un raport H/D = 18, în prezenţă de 0,01—0,05 g/dm³ sulfat de nichel şi mangan, la viteza volumară de 50 h^{-1}, conţin după 6—24 ore, funcţie de concentraţia în sulfură, numai 4% din sulfura iniţială (fig. 3*a*, 3*b*, 3*c*).

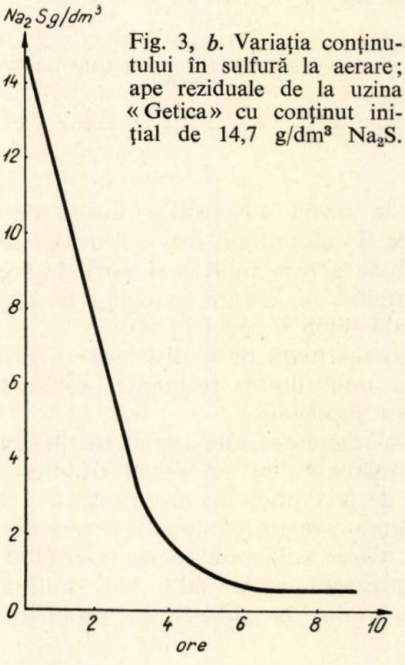


Fig. 3, *b*. Variaţia conţinutului în sulfură la aerare; ape reziduale de la uzina « Getica » cu conţinut iniţial de 14,7 g/dm³ Na_2S.

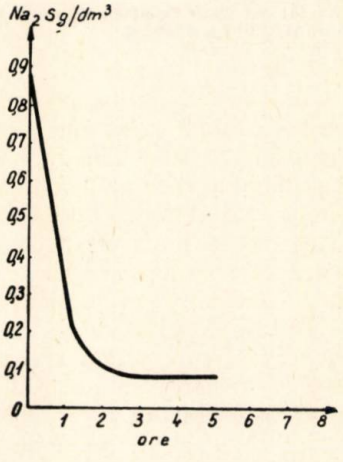


Fig. 3, *a*. Variaţia conţinutului în sulfură la aerare; ape reziduale de la Uzina « Getica », cu conţinut iniţial de 0,94 g/dm³ Na_2S.

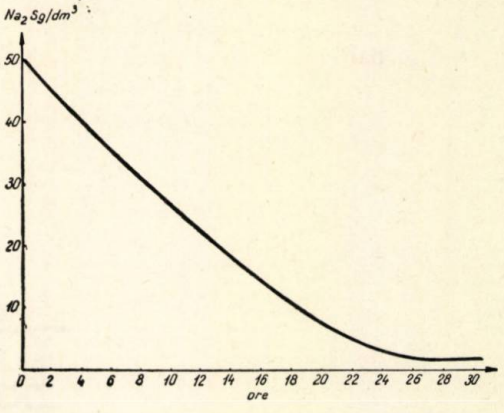


Fig. 3, *c*. Variaţia conţinutului în sulfură la aerare; ape reziduale de la uzina « Getica » cu conţinut iniţial de 51,2 g/dm³ Na_2S.

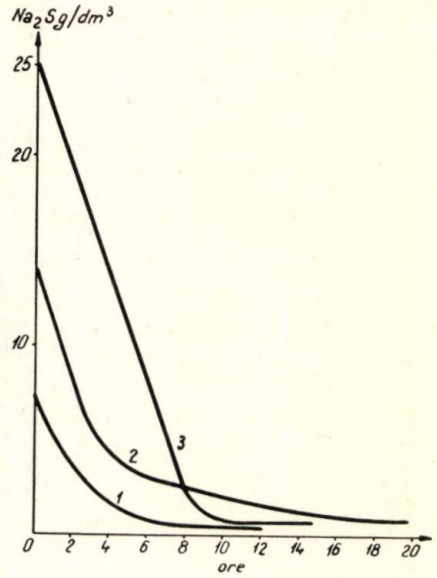


Fig. 4. Variația conținutului în sulfură la aerarea apelor reziduale de la uzina « Neferal »:

1 — concentrația inițială 7 g/dm³ Na_2S; *2* — concentrația inițială 14 g/dm³ Na_2S; *3* — concentrația inițială 25 g/dm³ Na_2S.

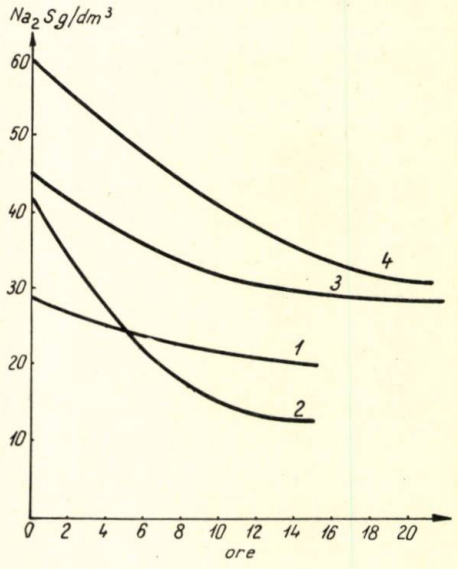


Fig. 5. Variația conținutului în sulfură la aerarea apelor reziduale de la fabrica « Sintofarm »:

1 — concentrația inițială 29 g/dm³ Na_2S; *2* — concentrația inițială 41 g/dm³ Na_2S; *3* — concentrația inițială 45 g/dm³ Na_2S; *4* — concentrația inițială 60 g/dm³ Na_2S.

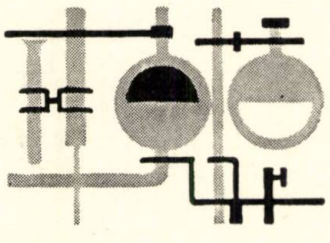
Apele de la uzina « Neferal », lipsite de substanțe organice și cu conținut mai scăzut de sulfură, necesită timpi de aerare mult mai mici, în aceleași condiții, conținutul în sulfură ajungînd la 4% din valoarea inițială după 9 ore (fig. 4).

Oxidarea este urmată de o distrugere a urmelor de sulfură cu unul dintre reactanți: sulfat feros, clor gazos sau hipoclorit.

Deosebit de interesant este faptul că, în condiții aparent asemănătoare, nu s-a reușit tratarea similară a apelor de la fabrica de medicamente « Sintofarm ». Din figura 5 reiese că după o aerare de peste 22 de ore cu viteze volumare foarte mari (100 h^{-1}) se regăsește prezentă peste 60% din sulfura inițială. Aceasta a dus la necesitatea propunerii de soluții tehnologice diferite pentru unități cu profil asemănător și învecinate.

Bibliografie

1. Gurnham, C. F. « Industrial Wastewater Control » Academic Press, New York, 1965.
2. Leszczynska, H., Kaczorek, M., Sobiesiak, R., Witkowska, B., Hoffmann, B. și Pfeffer, A. În: Freiberger Forschungsh 350 A, 1965, p. 183—193, cf. Chem. Abstr. **64**, 1966, p. 4 783 f.
3. Durand, R. În: Chim. Industrie, **92**, 1964, p. 596.
4. Alexeeva, V. A. În: Him. Tehnol. Toplivi Masel, **10**, nr. 8, 1965, p. 27.
5. * * * Brev. cehosl. 111867/1965 cf. Chem. Abstr. **62**, 1965, p. 5 058 b.
6. Nelson, N. H. și Jepson, C. A. În: Public Works **94**, nr. 1, 1963, p. 97—98, cf. Chem. Abstr. **58**, 1963, p. 11 098 d.
7. Schworm, W. B. În: Public. Works **94**, nr. 10, 1963, p. 118—20, cf. Chem. Abstr. **60**, 1964, p. 10 372 g.
8. Bowers, J. W., Fuller, M. I. A și Packer, J. A. În: Chem. Industry, 8 ian. 1966, p. 65.
9. Pasveer, A. În: Air Water Pollution, **10**, nr. 8, 1966, p. 477—493, cf. Chem. Abstr. **65**, 1966, p. 15 062 c.



R. Popescu şi R. Ioniţă

SEPARAREA PRIN CROMATOGRAFIA DE GAZE A UNOR HIDROCARBURI ŞI SUBSTANŢE CU OXIGEN CU AJUTORUL 1-PENTADECIL-2'-NAFTILCETONEI ŞI A 1-HEXADECIL-2'-NAFTALINEI

Pentru rezolvarea separării analitice a componenţilor din diferite amestecuri naturale sau sintetice, în practica cromatografică se utilizează o gamă foarte largă de substanţe specifice fiecărui tip de analiză, numărul substanţelor folosite ca faze staţionare crescînd necontenit, ceea ce arată interesul deosebit al diverselor colective de cercetare pentru rezolvarea în condiţii optime a problemelor studiate. În prezent, cromatografia impune folosirea, ca faze staţionare, a substanţelor de preferinţă rezistente la temperaturi ridicate, care să permită separarea amestecurilor complexe care au limite largi în ceea ce priveşte punctele de fierbere ale componenţilor şi care sînt constituite din compuşi care fierb la temperaturi ridicate.

În acest sens s-a încercat folosirea 1-pentadecil-2'-naftilcetonei şi 1-hexadecil-2'-naftalinei ca faze staţionare, acestea dovedindu-se a fi două substanţe utile, avînd în vedere caracteristicile lor fizico-chimice.

1-Pentadecil-2'-naftilcetona (PDNC) a fost preparată prin metoda Friedel-Crafts pornind de la naftalină şi clorura acidă corespunzătoare în prezenţă de clorură de aluminiu [1, 2], în timp ce 1-hexadecil-2'-naftalina (HDN) a fost obţinută prin reducerea cetonei respective folosind metoda Clemmensen.

Atît PDNC cît şi HDN sînt utilizabile pînă la temperaturi de circa 180—190°C. Peste aceste temperaturi, presiunile de vapori încep să aibă valori suficient de ridicate, ceea ce duce la îndepărtarea lor din coloana cromatografică.

Deoarece, datorită structurii lor chimice, cele două substanţe se deosebesc, ele au fost folosite în general în direcţii diferite: PDNC s-a dovedit a fi mai eficace la separarea *n*-alcanilor şi a unor compuşi organici cu oxigen, în timp ce HDN a fost mai utilă pentru separarea amestecurilor de izoalcani, cicloalcani şi hidrocarburi aromatice.

Partea experimentală

Aparatul cu ajutorul căruia s-au efectuat încercările a fost produs de firma Beckman, fiind de tip GC-2A, prevăzut cu detector de conductibilitate termică cu filament. Coloanele au fost confecţionate din oţel inoxidabil cu diametrul interior de 6 mm sau din cupru cu diametrul interior de 3 mm.

Ca suport cromatografic a fost utilizat kieselgur produs de firma E. Merck, A. G. Darmstadt cu granulaţia de 0,1—0,2 mm.

Fazele staţionare au fost depuse pe suportul respectiv în concentraţii care au variat între 4 şi 25% în greutate şi au fost executate determinări la diferite temperaturi, debite ale gazului purtător şi lungimi de coloană.

PDNC a fost folosită pentru separarea unor amestecuri formate din diferite substanţe ca *n*-alcani, substanţe cu oxigen în moleculă sau hidrocarburi aromatice. În tabela 1 sînt date caracteristicile a trei dintre coloanele folosite, notate cu A, B şi C, precum şi condiţiile de lucru corespunzătoare.

Tabela 1

Caracteristicile coloanei şi condiţiile de lucru	Coloana A	Coloana B	Coloana C
Lungimea, cm	170	80	170
Diametrul interior, mm	3	6	3
Concentraţia fazei staţionare pe suport, %	11	4	20
Debitul gazului purtător (hidrogen), cm^3/min	40	60	60
Viteza de rulare a hîrtiei	10,5	10,5	10,5
Temperatura de lucru a coloanei, °C	70	156	70

În tabela 2 sînt prezentate datele de reţinere a substanţelor care au constituit amestecurile studiate, substanţele de referinţă alese fiind etilbenzenul, *n*-dodecanul şi alcoolul etilic.

Tabela 2

Component	Temperatura de fierbere	Volumul de reţinere relativ	Coloana folosită
Benzen	80,1	0,18	A
Toluen	110,6	0,45	
Etilbenzen	136,2	1,00	
p-Xilen	138,4	1,18	
m-Xilen	139,1	1,18	
o-Xilen	144,4	1,61	
izo-Propilbenzen	152,4	1,81	
1,3,5-Trimetilbenzen	164,7	3,38	
1,2,4-Trimetilbenzen	169,35	4,00	
1,2,3-Trimetilbenzen	176,1	5,22	
n-Octan	125,66	0,11	B
n-Nonan	150,8	0,19	cromatograma
n-Decan	174,12	0,32	fig. 1
n-Undecan	195,9	0,55	
n-Dodecan	216,3	1,00	
n-Tridecan	235,5	1,81	
n-Tetradecan	253,6	3,14	
n-Pentadecan	270,8	5,33	
n-Hexadecan	287,1	9,50	
Eter etilic	34,6	0,66	C
Acetonă	56,2	0,89	cromatograma
Metiletilcetonă	79,5	2,33	
Metanol	64,75	0,56	fig. 2
Etanol	78,27	1,00	
n-Propanol	97,19	2,11	
s-Butanol	99,5	3,33	
i-Butanol	108,0	4,89	
n-Butanol	117,7	5,78	

În figura 1 este prezentată cromatograma obținută în cazul analizei hidrocarburilor normale din seria C_8—C_{16} în condițiile arătate în tabela 1, volumele relative de reținere fiind date în tabela 2.

În figura 2 se prezintă o cromatogramă obținută la separarea unui amestec de alcooli din seria C_1—C_4 folosind pentru aceasta o coloană de tip C (tabela 1). În probă au fost introduse și cantități mici de acetonă, metilcetonă și eter etilic, pentru a se vedea cum se comportă aceste substanțe pe coloana cu PDNC.

Trecînd la HDN, trebuie menționat că pe această fază staționară au fost încercate separări de diverse amestecuri de hidrocarburi (aromatice, alcani, ciclo-

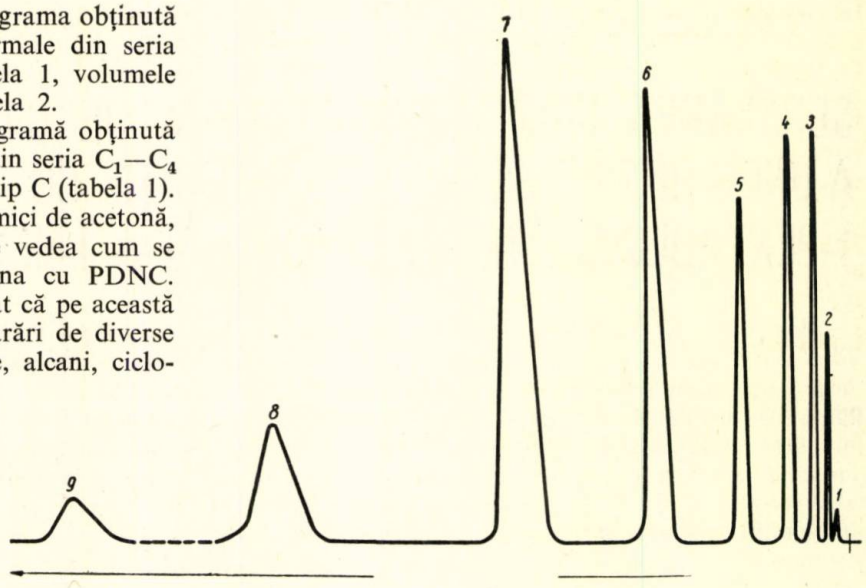


Fig. 1. Analiza unui amestec de hidrocarburi normale din seria C_8—C_{16} în condițiile arătate în tabela 1 pentru coloana B.
1 — *n*-octan; *2* — *n*-nonan; *3* — *n*-decan; *4* — *n*-undecan; *5* — *n*-dodecan; *6* — *n*-tridecan; *7* — *n*-tetradecan; *8* — *n*-pentadecan; *9* — *n*-hexadecan.

alcani, aromatice cu cicluri condensate). Și în acest caz rezultatele sînt date tot sub formă de tabele. Astfel, în tabela 3 sînt trecute caracteristicile și condițiile de lucru pentru coloanele folosite, în număr de cinci, notate cu D, E, F, G, H pentru a nu fi confundate cu coloanele folosite în cazul PDNC, iar tabela 4 cuprinde volumele relative de reținere a

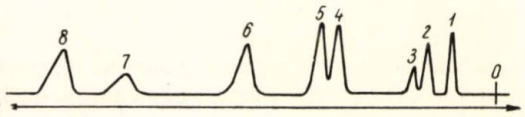


Fig. 2. Analiza unui amestec de substanțe organice cu oxigen în condițiile arătate în tabela 1, pentru coloana C.
1 — metanol; *2* — etanol; *3* — acetonă; *4* — propanol; *5* — metiletilcetonă; *6* — sec-butanol; *7* — izobutanol; *8* — *n*-butanol.

substanțelor studiate, volumele etilbenzenului, *n*-dodecanului și *n*-hexanului fiind socotite egale cu unitatea.

Tabela 3

Caracteristicile coloanei și condițiile de lucru	Coloana D	Coloana E	Coloana F	Coloana G	Coloana H
Lungimea, cm	170	350	170	170	170
Diametrul interior, mm	3	3	3	3	3
Concentrația fazei staționare pe suport, %	10,5	10,5	5	10,5	5
Debitul gazului purtător, cm^3/min	60	60	60	60	60
Viteza de rulare a hîrtiei	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
Temperatura de lucru a coloanei, °C	155	70	155	126	96

Tabela 4

Component	Temperatura de fierbere, °C	Coloana D	Coloana E	Coloana F	Component	Temperatura de fierbere, °C	Coloana D	Coloana G	Coloana H
		volumul de reținere					volumul de reținere		
i-Pentan	27,8	—	0,38	—	*n*-Tridecan	235,5	1,81	—	1,84
n-Pentan	36,1	—	0,45	—	*n*-Tetradecan	253,6	3,23	—	3,16
2,2-Dimetilbutan	49,7	—	0,53	—	*n*-Pentadecan	270,8	5,82	—	5,40
2,3-Dimetilbutan	58,6	—	0,67	—	*n*-Hexadecan	287,1	10,48	—	9,72
2-Metilpentan	60,3	—	0,76	—	benzen	80,1	0,33	0,28	0,26
Ciclopentan	49,3	—	0,86	—	toluen	110,6	0,62	0,55	0,52
3-Metilpentan	63,3	—	0,88	—	etilbenzen	136,2	1,00	1,00	1,00
n-Hexan	68,7	—	1,00	—	*p*-xilen	138,35	1,05	1,11	1,11
2,4-Dimetilpentan	80,5	—	1,28	—	*m*-xilen	139,1	1,05	1,11	1,11
Metilciclopentan	71,8	—	1,36	—	*o*-xilen	144,4	1,29	1,33	1,37
3,3-Dimetilpentan	86,1	—	1,66	—	*i*-propilbenzen	152,4	1,38	1,50	1,58
Ciclohexan	80,7	—	1,85	—	1,3,5-trimetilbenzen	164,7	2,05	2,41	2,63
2,3-Dimetilpentan	89,8	—	1,92	—	1,2,4-trimetilbenzen	169,35	2,33	2,83	3,10
2,2,4-Trimetilpentan	99,2	—	2,20	—	1,2,3-trimetilbenzen	176,1	2,86	3,50	4,00
n-Heptan	98,4	—	2,61	—	*terț*-Butilbenzen	169,5	2,05	2,45	2,70
Metilciclohexan	100,9	—	3,41	—	*s*-Butilbenzen	173,3	2,33	2,56	2,84
2,3,4-Trimetilpentan	113,5	—	3,95	—	*n*-Butilbenzen	183,3	3,05	3,95	4,21
2,2,5-Trimetilhexan	124,1	—	4,38	—	*p*-dietilbenzen	183,6	3,24	—	4,06
1,4-Dimetilciclohexan	121,7	—	5,76	—	*o*-dietilbenzen	183,3	3,62	—	4,40
n-Octan	125,7	0,09	—	0,10	1,3,5-trietilbenzen	215,9	6,76	—	—
n-Nonan	150,8	0,16	—	0,18	1,2,4-trietilbenzen	218,0	6,76	—	—
n-Decan	174,1	0,28	—	0,32	naftalină	212,0	8,28	—	—
n-Undecan	195,9	0,53	—	0,56	α-metilnaftalină	241,5	16,67	—	—
n-Dodecan	216,3	1,00	—	1,00	β-metilnaftalină	244,6	20,00	—	—

Din această tabelă, ca de altfel și din figura 3, în care este prezentată o cromatogramă a unui amestec de hidrocarburi din seria C_5—C_9, se poate observa că toți componenții eluează de pe coloană în ordinea: *i*-alcani, *n*-alcani, cicloalcani. Ordinea aceasta este normală ținînd seama de faptul că HDN este o substanță polară.

În figurile 4 și 5 sînt expuse reprezentările grafice ale log V_R funcție de $1/T \times 10^3$ pentru hidrocarburile aromatice, respectiv hidrocarburile saturate a căror separare a fost arătată în figura 3.

Concluzii

Din cele prezentate reiese că HDN și PDNC pot fi folosite pentru a se analiza diverse amestecuri de hidrocarburi cu puncte de fierbere relativ ridicate (pînă la circa 300°C), precum și unele produse organice cu atom de oxigen în moleculă.

În mare, ordinea de eluție a componentelor de pe cele două faze staționare este următoarea: *i*-alcani, *n*-alcani, cicloalcani, aromatice monociclice, aromatice biciclice etc. Desigur, între componenții acestor grupe au loc diverse separări, funcție de structura moleculei sau de temperaturile de fierbere.

După cum era de așteptat că PDNC este o substanță mai eficace pentru separarea moleculelor în a căror structură intră oxigenul, în timp ce HDN este mai activă la analiza hidrocarburilor de toate tipurile. În ceea ce privește separarea hidrocarburilor normale, rezultatele sînt la fel de bune în ambele cazuri.

Avîndu-se în vedere că punctele de topire ale celor două substanțe sînt de 64°C pentru PDNC și de 49,5°C pentru HDN, se poate trage concluzia că se poate opera numai la temperaturi de lucru superioare acestor limite.

Fig. 3. Analiza unui amestec de hidrocarburi din seria C_5—C_9 în condițiile arătate în tabela 3 pentru coloana E.
1 — *i*-pentan; *2* — *n*-pentan; *3* — 2,2-dimetilbutan; *4* — 2, 3-dimetilbutan; *5* — 2-metilpentan; *6* — ciclopentan; *7* — 3-metilpentan; *8* — *n*-hexan; *9* — 2, 4-dimetilpentan; *10* — metilciclopentan; *11* — 3,3-dimetilpentan; *12* — ciclohexan; *13* — 2, 3-dimetilpentan *14* — 2,2,4-trimetilpentan; *15* — *n*-heptan; *16* — metilclorhexan; *17* — 2,3,4-trimetilpentan; *18* — 2,2,5-trimetilhexan; *19* — 1,4-dimetilciclohexan.

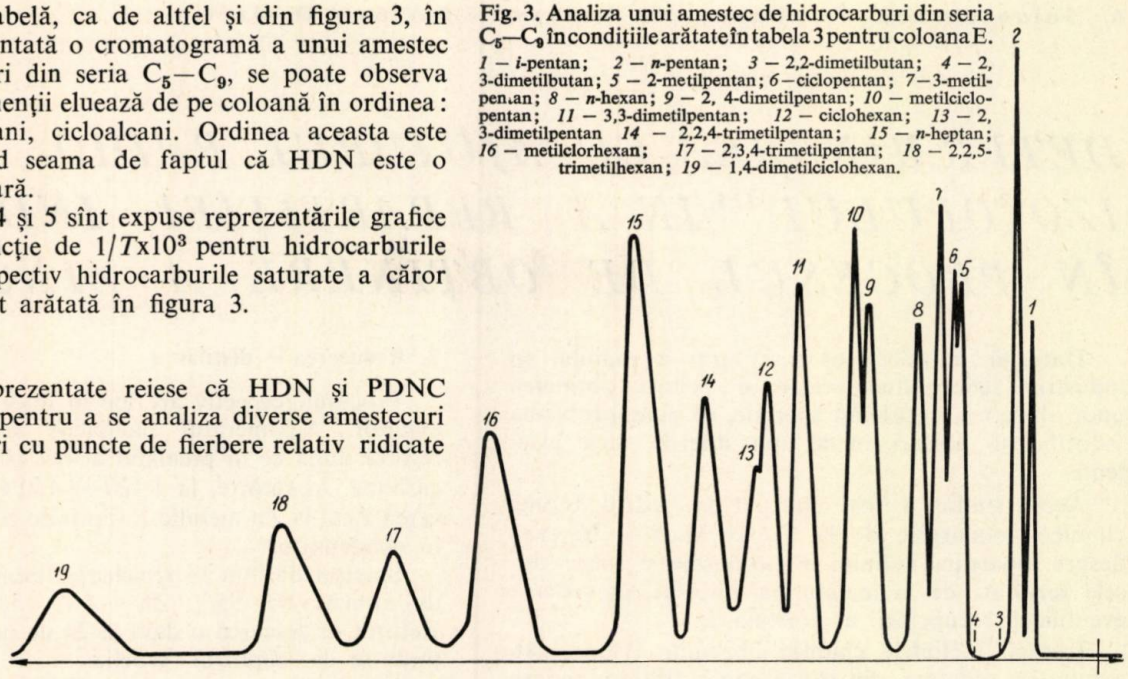


Fig. 4. Reprezentarea log V_R funcție de $1/T.10^3$ pentru hidrocarburile aromatice.
1 — benzen; *2* — toluen; *3* — etilbenzen; *4* — *m* + *p*-xilen; *5* — *o*-xilen; *6* — izopropilbenzen; *7* — 1,3,5-trimetilbenzen; *8* — 1,2,4-trimetilbenzen; *9* — *terț*.-butilbenzen; *10* — *sec*.-butilbenzen; *11* — 1,2,3-trimetilbenzen; *12* — *n*-butilbenzen; *13* — *o*-dietilbenzen; *14* — *p*-dietilbenzen; *15* — 1,3,5-trietilbenzen; *16* — 1,2,4-trietilbenzen; *17* — naftalină; *18* — α-metilnaftalină; *19* — β-metilnaftalină

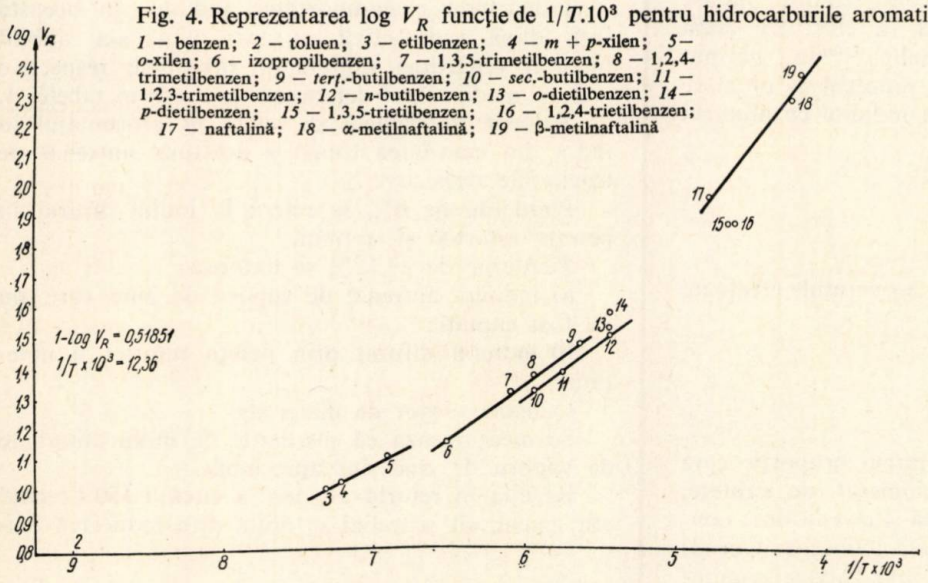
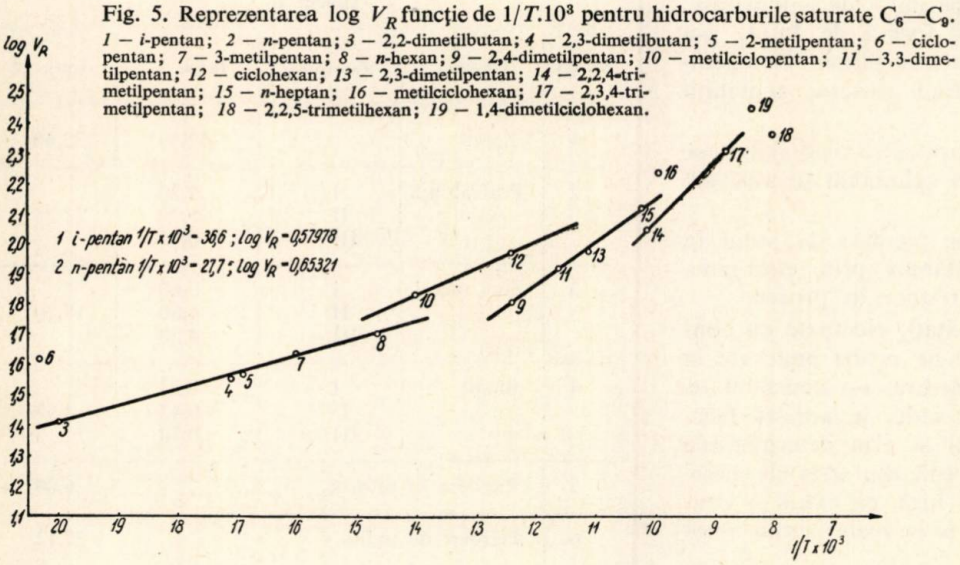


Fig. 5. Reprezentarea log V_R funcție de $1/T.10^3$ pentru hidrocarburile saturate C_6—C_9.
1 — *i*-pentan; *2* — *n*-pentan; *3* — 2,2-dimetilbutan; *4* — 2,3-dimetilbutan; *5* — 2-metilpentan; *6* — ciclopentan; *7* — 3-metilpentan; *8* — *n*-hexan; *9* — 2,4-dimetilpentan; *10* — metilciclopentan; *11* — 3,3-dimetilpentan; *12* — ciclohexan; *13* — 2,3-dimetilpentan; *14* — 2,2,4-trimetilpentan; *15* — *n*-heptan; *16* — metilciclohexan; *17* — 2,3,4-trimetilpentan; *18* — 2,2,5-trimetilhexan; *19* — 1,4-dimetilciclohexan.



Bibliografie

1. Bannister, B. și Elsner, B. B. În: J. Chem. Soc., 1951, p. 1055.
2. Mikeska, L. A. În: Ind. Eng. Chem., 28, 1936, p. 970.

A. Joloncovschi, Fl. Bunuş, C. Matyas, Fl. Staicu şi O. Martin

DETERMINAREA CU AJUTORUL RADIOIZOTOPULUI ^{114_m}IN A REPARTIŢIEI INDIULUI ÎN PROCESUL DE OBŢINERE A ZINCULUI

Datorită utilizării tot mai largi a indiului în industria semiconductoarelor şi pentru obţinerea unor aliaje cu proprietăţi speciale, se pune problema valorificării acestui metal din diferite surse existente.

Acest studiu a fost efectuat în cadrul Uzinei chimico-metalurgice de la Copşa Mică şi tratează despre repartiţia indiului în produsele şi subprodusele rezultate de la metalurgia zincului, în vederea eventualei recuperări a acestuia.

Întrucît metodele chimice obişnuite [1] nu dau rezultatele scontate, din cauza concentraţiilor reduse de indiu, autorii şi-au propus să efectueze acest studiu cu ajutorul radioizotopului ^{114m}In, obţinut de la reactorul nuclear IFA. În procesul de obţinere a zincului s-a stabilit distribuţia indiului cu ajutorul ^{114m}In în următoarele faze:

1) aglomerarea materialului;
2) reducerea — distilarea;
3) rafinarea;
4) oxizi Waeltz.

În cele ce urmează se vor arăta operaţiile efectuate în cele patru faze studiate.

1. Aglomerarea

Materia primă se foloseşte într-o proporţie care să asigure obţinerea unui aglomerat de calitate, corespunzător reducerii în retortă şi constă din: concentrat zincos prăjit, blendă crudă (concentrat crud) cu conţinut mai ridicat de sulf şi apă. Aceste componente se distribuie uniform pe masa de aglomerare.

Radioizotopul ^{114m}In, sub formă de In_2O_3, s-a omogenizat împreună cu materia primă. Omogenizarea s-a determinat urmărind variaţia activităţii în timp.

Trasorul radioactiv s-a introdus ca oxid avîndu-se în vedere faptul că indiul din aglomerat se află sub aceeaşi formă chimică.

Determinările eventualelor pierderi de indiu în faza de aglomerare s-au stabilit prin efectuarea bilanţului radioactivităţii introduse în proces.

Din măsurătorile de activităţi, efectuate cu contoare G—M şi cu scintilaţie pe probe prelevate la ieşirea de pe masa de aglomerare, s-a constatat că practic nu există pierderi de indiu în această fază. Acest lucru a fost confirmat şi prin determinările de activităţi efectuate în prafurile din sertarele mesei de aglomerare. S-a constatat însă că există o concentraţie mărită de indiu la baza materialului aglomerat pe grătar.

2. Reducerea — distilarea

Procesul respectiv are loc în retorte încălzite din exterior. Aglomeratul radioactiv se introduce în retortă după ce în prealabil a fost amestecat cu 38% cărbune. În retorte, la 1 120—1 150°C are loc reducerea ZnO la Zn metalic, vaporii de zinc fiind captaţi în condensator.

Smalţul obţinut se reciclează împreună cu praful de alonjă (80—85% Zn + 5 — 15% ZnO + Pb). Retorta se descarcă o dată la 24 de ore, zgura trimiţîndu-se la cuptorul Waeltz.

Urmărindu-se comportarea indiului în această fază după radioactivitatea trasorului, s-a stabilit bilanţul repartiţiei indiului în produsele respective (valori medii a trei determinări), conform tabelei 1.

Valorile din tabelă se referă la procentajul în indiu din cantitatea totală a acestuia, antrenat pe fracţiunile respective.

Pierderile de 6% se referă la indiul difuzat în pereţii retortei şi reţinut.

Pierderile de 27,12% se datoresc:

a) indiului antrenat de vaporii de zinc care nu au fost captaţi;

b) indiului difuzat prin pereţii retortei şi nereţinut;

c) manevrărilor de materiale.

Se menţionează că pierderile de indiu antrenate de vaporii de zinc sînt apreciabile.

Reacţia în retortă are loc la circa 1 150°C, cînd atît zincul, cît şi indiul se obţin prin reducerea oxi-

Tabela 1

Nr. crt.	Produsul	Evacuarea	Indiu, %	Total, %
1	Zgură		32,40	32,40
2	Praf alonjă	I II III	9,20 1,70 0,35	11,25
3	Zinc metal	I II III	9,60 4,80 4,30	18,70
4	Smalţ	I II III	3,28 0,47 0,78	4,53
5	Pierdere în retortă			6,00
6	Pierderi de indiu			27,12

zilor amintiți. Se menționează că la temperatura din retortă, tensiunea de vapori a zincului este foarte mare în raport cu tensiunea de vapori a indiului, care practic este zero. Indiul rezultat din reacție este antrenat de către vaporii de zinc, care prezintă o suprafață enormă comparativ cu cea a indiului, ceea ce explică faptul că o mare parte din indiu se va regăsi în fracțiunea de zinc distilat (Zn din condensator, smelț, praf de alonjă). Ținîndu-se seama că există pierderi de zinc care nu au fost captate în fracțiunile condensate (parțial oxidate) și că aceste fracțiuni se pierd în atmosferă, este natural ca ele să antreneze și o parte din indiu.

În eventualitatea că s-ar forma oxizi de indiu volatili, ca In_2O, în spațiul din condensator aceștia nu ar putea exista ca atare în prezența vaporilor de zinc, deoarece energiile libere de formare sînt: $\Delta G^\circ_{ZnO} = -75{,}9$ kcal/mol și $\Delta G^\circ_{In_2O_3} = 21{,}8$ kcal/mol. [2]

Se ține seamă de faptul că la temperatura din condensator nu are loc o inversiune a valorilor respective și In_2O_3 are o stabilitate mai mare decît oxizii volatili. În concluzie, zincul reduce oxizii de indiu la indiu metalic.

În ceea ce privește indiul reținut în zgura de la retortă, care este de circa 32%, se poate face următoarea ipoteză:

Vaporizarea indiului în atmosfera reducătoare din retortă este un proces care decurge într-o măsură mult mai mică decît pentru zinc, atît din motive termodinamice, cît și cinetice.

Presiunile de vapori pentru indiu sînt mai mici, așa cum se indică în tabela 2.

Aceste valori indică raportul maxim al presiunilor de vapori la echilibru (1/10 000 la 1 500°K), aceeași valoare corespunzînd și pentru fracțiile molare în fază de vapori.

Procentul scăzut de indiu în fază de vapori are și o explicație cinetică, deoarece difuziunea atomului de indiu prin metal este mai mică decît difuziunea prin metal a atomului de Zn. Așa se explică de ce în zgură a rămas circa 32% din In.

Aceste date pot fi evaluate calculîndu-se coeficienții de difuziune după relațiile [3, 4].:

$D_{In} = 6{,}3e^{-24\,400/T}$ cm²/s;

$D_{Zn} = Ae^{-Q/RT}$ cm²/s.

unde:

Q este căldura de reacție = $3{,}1.10^4$ cal/mol;

A — coeficient (axa sneră) = 8.10^6cm²/zi;

T — 1 500°K (la această temperatură se obțin date comparative).

Astfel, efectuîndu-se calculele s-au găsit valorile:

$D_{In} = 7{,}05.10^{-7}$ cm²/s;

$D_{Zn} = 1{,}2.10^{-4}$ cm²/s

Tabela 2

	a) Pentru indiu [3]					
T°K	1 522		1 733		2 033	2 255
$P_{mm\ Hg}$	1		10		200	400
	b) Pentru zinc [4]					
T°K	772	857	1 007	1 179	1 207	1 510
$P_{mm\ Hg}$	1	10	100	760	1 000	10 000

Deci:

$D_{In} \ll D_{Zn}$ și In va rămîne în zgură în proporție de circa 32%.

Atît raza atomică, cît și cea covalentă a indiului, din eventualele combinații intermetalice posibile sînt mai mari decît valorile corespunzătoare ale zincului [3, 4]:

a) pentru indiu:

$R_{atomică} = 1{,}62$ Å;

$R_{cov.} = 1{,}39$ Å;

b) pentru zinc:

$R_{atomică} = 1{,}374$ Å;

$R_{cov.} = 1{,}31$ Å.

Cu cît raza este mai mare, difuziunea prin metal este mai mică.

În cele trei evacuări ale zincului din condensator, se constată că cea mai mare cantitate de indiu se află în evacuarea I, adică în cantitatea de Zn care se supune rafinării și apoi recuperării indiului. În ceea ce privește zincul de la celelalte două evacuări, nu se supune rafinării (urmele de fier corodează instalația de rectificare), ci se livrează ca atare, ca zinc tehnic.

3. Rafinarea

Zincul conținînd trasorul radioactiv ^{114m}In, provenit de la evacuarea I, se supune rafinării într-o instalație de rectificare New Jersey. În prima coloană de rectificare se separă fracțiunile Zn—Cd, iar în a doua coloană se separă Cd de Zn.

Așa cum, de altfel, era de așteptat, în fracțiunea grea Zn—Pb s-a regăsit In.

Analizînd graficul din figura 1, se constată că In radioactiv a apărut în fracțiunea grea Zn—Pb după circa 60 min de la introducerea lui în cuptor. Integrînd prin cîntărire, se poate aprecia că timpul mediu de trecere a materialului prin cuptor este de 120—130 min de la introducerea trasorului radioactiv.

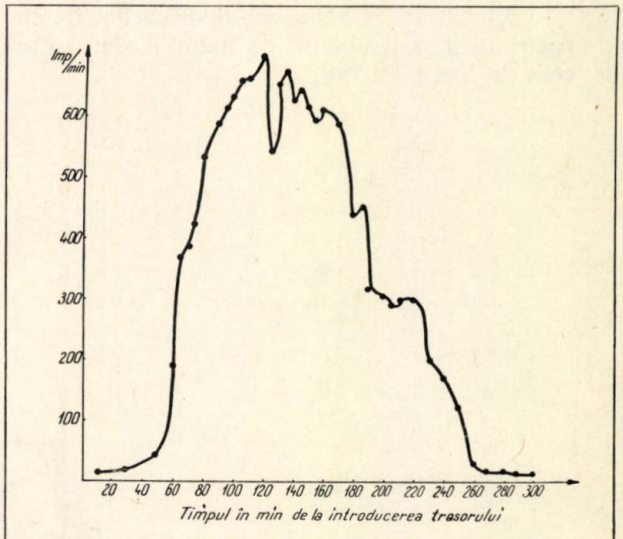


Fig. 1. Graficul apariției trasorului radioactiv în fracțiunea grea Zn—Pb fa faza de rafinare a zincului.

4. Oxizii Waeltz

Zgura radioactivă rezultată de la retortă cu un conținut de circa 32% din indiul inițial, se introduce în cuptorul Waeltz împreună cu adaosul de cocs. În acest cuptor, gazele de ardere și materialul circulă în contracurent. În urma proceselor de reducere oxidare, se obțin următoarele componente:

— gaze, ca: SO_2, CO, CO_2 ,aer, vapori de apă;
— oxizi de Zn, Pb etc.;
— praf de zgură fină, antrenat de gaze.

Pulberile reținute într-un sistem de desprăfuire și răcire în trepte pot fi clasificate astfel:

— prafurile din camerele de desprăfuire (se reciclează);

— ZnO calitatea a II-a de la răcitoarele cu aer (orizontale și verticale) se reciclează sau, după nevoi, se utilizează ca atare;

— ZnO calitatea I de la sacii cu filtre (produsul de puritate tehnică).

Clincherul rezultat constituie deșeul de fabricație.

Datele experimentale au arătat că indiul se repartizează în aceste fracțiuni așa după cum se indică în tabela 3.

Tabela 3

Fracțiunile de la cuptoarele Waeltz	In, % din totalul indiului introdus cu zgura radioactivă
ZnO de la camerele de desprăfuire	23,22
ZnO calitatea a II-a	60,50
ZnO calitatea I	15,28
Clincher	1,00

Din tabelă se constată că în procesul Waeltz nu există practic pierderi de indiu, el găsindu-se în fracțiunile utile. Explicația acestei comportări rezidă în faptul că în zgura introdusă î n cuptoarele Waeltz indiul se găsește sub formă de: In_2O_3, InS, $In_2O_3 \cdot FeO$, silicați de indiu sau aliaje cu Pb, Cu etc.

Toate aceste combinații ale indiului sînt reduse de cocs la indiu metalic.

În atmosfera puternic oxidantă de la cuptoarele Waeltz unde există o circulație a aerului în contracurent cu materialul, indiul este oxidat de aer, la partea superioară a cuptorului, chiar deasupra materialului, de unde este antrenat sub formă de particule fine de oxizi de indiu, împreună cu oxizi de zinc.

Rezultă că volatilizarea In, în cazul procesului Waeltz se datorește proceselor de reducere și oxidare a In în fază gazoasă. În procesul Waeltz, volatilizarea se poate face și ca In_2O, deoarece există zone cu temperaturi variabile pe lungimea cuptorului.

Prezența unei mici cantități de In în clinker se poate datora faptului că sulfura de indiu poate fi reținută în anumite proporții de sulfurile de cupru și de zinc, prezente întotdeauna în clincherul de la Waeltz.

5. Concluzii

În lucrările efectuate cu radioizotopi s-a reușit să se clarifice o serie de procese fizico-chimice care au loc în metalurgia zincului, privind comportarea indiului.

Din această lucrare se desprind următoarele concluzii:

1. S-a dat o explicație teoretică asupra pierderilor de 27% în faza de reducere, constatîndu-se că aceste pierderi au loc sub formă de pulberi antrenate de vaporii de zinc, care nu sînt captați.

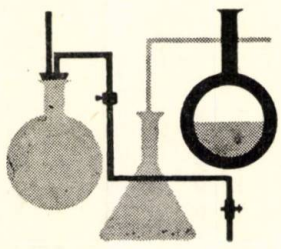
2. S-a stabilit cantitativ că în faza de reducere (retortă) aproximativ 32% din indiu este reținut în zgură, care este tratată în cuptoare Waeltz.

De asemenea, se scot în evidență fracțiunile utile din care indiul poate fi recuperat.

4. Se arată că în cuptoarele Waeltz nu există practic pierderi de indiu și se verifică totodată procesul respectiv.

Bibliografie

1. Kalinin, S. K. și Fain, E. E. Spectralnîi analiz mineralnovo sîria Academia Nauk Kazahskoi SSR — Alma-Ata, 1962.
2. * * * Manualul inginerului chimist, II, 1958, p. 1 522.
3. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, VI, 1951, p. 791.
4. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, V, p. 21—318.



Vărzaru, E. și Cormoș, A.*

METODE DE ANALIZĂ A FERITELOR METALICE

În electrotehnica modernă, feritele au o importanță din ce în ce mai mare. În elaborarea tehnologiei preparării lor, dozarea exactă a constituenților și stoichiometria unor ferite cu proprietăți speciale, este o operație absolut necesară.

În laboratorul de chimie al Institutului de Fizică București, s-au preparat și analizat diverse tipuri de ferite metalice. Unele dintre ele s-au preparat și analizat pentru prima dată în țara noastră, ceea ce reprezintă o noutate. Acestea sînt de tip $Cu_xMnFe_{2-x}O_4$, $Cu_xMn_{1-x}Fe_2O_4$, $Mg_xFe_{3-x}O_4$ etc. Analiza acestor ferite este necesară pentru a se verifica stoichiometria lor, gradul lor de oxidare sau de reducere, din care decurg anumite proprietăți magnetice sau electrice.

S-au experimentat diferite metode de separare și dozare a elementelor în ferite, descriindu-se în continuare cele mai eficiente din punct de vedere al exactității rezultatelor obținute și al duratei de lucru.

Dozarea « oxigenului activ » în feritele magnetice de tipul $(MnO)_x(MnO)_yFe_2O_3$ în care x și y sînt mai mici decît 1

Prin « oxigen activ » se înțelege o parte din oxigenul corespunzător valenței metalelor aflate într-o stare de oxidare superioară (valența + 3, +4 etc.).

Analiza « oxigenului activ » este necesară în cunoașterea compoziției feritei respective, pentru stabilirea stoichiometriei compusului.

Dozarea « oxigenului activ » din ferite se execută printr-o metodă diferită de cea a dozării « oxigenului activ » din compușii oxidici în general. Această metodă se bazează pe o reacție de oxido-reducere care se realizează între ionul Fe^{2+} și ionul mangan aflat la valență superioară.

Principiul metodei

Prin dizolvarea în mediu acid a feritei de mangan care conține ioni de Mn^{3+}. Mn^{4+}, se pun în libertate electroni, manganul trecînd la ioni de Mn^{2+}:

$$Mn_3O_4 + 8H^+ + 2e^- \rightarrow 3Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$Mn_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2O$$
$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 2H_2O$$

În prezența ionilor de Fe^{2+} va avea loc o reacție de oxido-reducere, ionul Fe^{2+} trecînd în ion Fe^{3+}, astfel:

$$Mn_3O_4 + 8H^+ + 2Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{+} + 3Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$Mn_2O_3 + 6H^+ + 2Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{+} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$
$$MnO_2 + 4H^+ + 2Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{+} + Mn^{2+} + 2H_2O$$

Reacția aceasta avînd loc în absența aerului adică în atmosferă inertă de CO_2, ionii Fe^{2+} rămași neoxidați în soluție se vor determina pe cale permanganometrică:

$$2MnO_4K + 10FeSO_4(NH_4)_2SO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 10(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$$

Modul de lucru

Se cîntărește o cantitate de 0,1—0,15 g ferită metalică fin mojarată și omogenizată. Se adaugă un exces de 15—20 cm^3 sare Mohr 0,1 m și 5 cm^3 HCl 1:1. Se face legătura cu sursa de CO_2 care se trece prin instalație pentru a evacua tot aerul și se pune la dezagregat avînd grijă să se mențină tot timpul atmosferă inertă.

Cînd dezagregarea este completă, se întrerupe legătura cu sursa de CO_2, se adaugă 15—20 cm^3 amestec protector Zimmermann-Reinhardt, se umple balonul cu apă bidistilată fiartă și răcită și se titrează cu soluție de $KMnO_4$ 0,1 n.

Calcul:

1 cm^3 $KMnO_4$ 0,1 *n* corespunde la 0,8 mg oxigen

$$(1)\ \%\ \text{oxigen} = \frac{(a-b)\,0{,}8}{m} \cdot 100$$

în care:

a este numărul de cm^3 sare Mohr x factorul soluției de sare Mohr 0,1 m;

b — cm^3 $KMnO_4$ x factorul soluției de $KMnO_4$ 0,1 *n*, folosiți la titrare;

m — cantitatea de substanță luată în analiză în mg.

Reactivi:

Sare Mohr 0,1 m (masă moleculară = 392,14; pentru 500 cm^3 se cîntăresc 19,6078 g substanță, se adaugă 25 cm^3 H_2SO_4 concentrat și se aduce cu apa distilată la semn). Factorul sării Mohr se stabilește cu ajutorul soluției de $KMnO_4$ 0,1 n.

Soluție de $KMnO_4$ 0,1 n cu factorul stabilit prin metode standard.

Soluție Zimmermann-Reinhardt: 35 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ se dizolvă în 250 cm^3 apă bidistilată, se adaugă 100 cm^3 H_3PO_4 85% și 75 cm^3 H_2SO_4 concentrat și se completează cu apă la 500 cm^3.

* Laboratorul de Chimie al Institutului de Fizică al Academiei Republicii Socialiste România.

Determinarea ionului Fe^{2+}

Dozarea ionului Fe^{2+} în feritele metalice este necesară pentru cunoașterea anumitor proprietăți electromagnetice, care sînt funcție de cantitatea de Fe^{2+}.

Această dozare are la bază următoarea reacție:

$$5Fe^{2+} + 8H^{+} + MnO_4^{-} \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O \quad (1)$$

Probele etalon pentru această dozare s-au făcut pe cantități cîntărite de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Cantitățile luate în lucru au fost asemănătoare cu conținutul de Fe^{2+} din ferita metalică.

Modul de lucru

Se cîntăresc 0,15—0,20 g ferită fin mojarată și omogenizată într-un balon acoperit de 250 cm^3. Se dezagregă în 25 cm^3 amestec de dezagregare, se face legătura cu sursa de CO_2.

Se ține la cald pînă la dezagregare completă. Se răcește fără să se deschidă balonul, se adaugă 10—15 cm^3 amestec sulfofosforic, se umple vasul complet cu apă bidistilată fiartă și răcită și se titrează cu soluție de $KMnO_4$, 0,1 n [2].

Titrarea cu soluție de $KMnO_4$ 0,1 n a ionului Fe^{2+} are loc în mediu acid. Pentru a evita un consum în plus al soluției de titrare, cît și pentru a realiza un bun viraj, se adaugă soluție protectoare sulfofosforică.

Calcul

1 cm^3 soluție $KMnO_4$ 0,1 n corespunde la 0,005585 g fier

$$\% \, Fe^{2+} = \frac{0{,}005585 \times V}{g} \cdot 100 \quad (2)$$

în care:

V reprezintă cm^3 $KMnO_4$ 0,1 n × factorul soluției;
g — grame substanță luată la analiză.

Reactivi

— Amestec de dezagregare: 300 cm^3 H_2SO_4 1:1 și 120 cm^3 HCl concentrat.
— Amestec sulfofosforic: 150 cm^3 H_2SO_4 concentrat și 150 cm^3 H_3PO_4 (d = 1,7) se diluează la 1000 cm^3.
— Soluție de $KMnO_4$ 0,1 n cu factorul stabilit după metode standard.

Separarea și dozarea metalelor din ferite

După cum s-a arătat, separarea și dozarea metalelor din ferite sînt necesare pentru stabilirea stoichiometriei lor.

Separarea s-a făcut pe cale gravimetrică, iar dozarea fiecărui element în parte s-a făcut electrochimic, complexometric sau gravimetric. Probele etalon pentru dozarea ionilor Cu^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+} s-au preparat din clorurile, acetații sau oxizii respectivi; cantitățile luate în analiză a etaloanelor au fost asemănătoare cu ale feritelor analizate.

În feritele de tipul $Cu_x Fe_{3-x}O_4$, în care $x = 0{,}5$—$-1{,}05$ s-au separat și dozat elementele constituente pe baza condițiilor de precipitare cu H_2S: separarea elementelor Cu-Fe se bazează pe proprietatea cationilor grupei a treia analitice de a nu precipita în mediu puternic acid cu H_2S. Ei precipită la $pH \geqslant 3$, spre deosebire de grupa H_2S care precipită la $pH \leqslant 0{,}5$.

Pentru a micșora timpul de analiză și a ușura condițiile de lucru, s-a făcut separarea Cu^{2+} de Fe^{3+} cu tioacetamidă ($CH_3CS \cdot NH_2$). Prin această precipitare s-a obținut CuS, ionul Fe^{3+} rămînînd în soluție. După separare s-a determinat ionul Cu^{2+} prin metoda electrogravimetrică, iar ionul Fe^{3+} prin metoda complexonometrică.

Modul de lucru

Se cîntăresc 0,1—0,15 g ferită mojarată și omogenizată. Se dezagregă la cald cu 20 cm^3 HCl concentrat. După dezagregare se răcește și se adaugă 10 cm^3 H_2SO_4 concentrat, se aduce la SO_3, deoarece precipitarea cu tioacetamidă se face în soluție sulfurică, 3—6 n [3]. Se precipită cu 20 cm^3 soluție 2% tioacetamidă. Se fierbe, se lasă să se depună precipitatul și se filtrează prin filtru mediu. Precipitatul de CuS se dizolvă în HNO_3 2 n. După dizolvare completă, se filtrează din nou și în filtrat se determină electrochimic ionul Cu^{2+} prin depunere pe electrozi de platină, la tensiunea de 2,2—2,4 = V și intensitatea de 1,8—3 = A [4]. Pentru determinarea ionului Fe^{3+}, filtratul de la soluția de CuS se scade la volum mic, se oxidează cu HNO_3 concentrat, pentru oxidarea totală a ionului Fe^{3+} și pentru îndepărtarea substanței organice. Se aduce la sec, apoi se reia cu apă bidistilată și se aduce la balon cotat. În continuare, se determină ionul Fe^{3+} prin titrare directă cu soluție 0,01 m de complexon III, la un $pH = 4$, folosind ca indicator acidul salicilic [5].

Calcul:

1 cm^3 soluție complexon III corespunde la 0,5585 mg fier.

$$Fe = \frac{V \times 0{,}5585 \times d \times 100}{m}\%, \quad (3)$$

în care:

V — cm^3 soluție complexon III folosiți la titrare;
d — diluția soluției de analizat;
m — substanță cîntărită, mg

$$Cu = \frac{(a-b) \cdot 100}{g} \% \quad (4)$$

în care:

a este greutatea în grame a electrodului la sfîrșitul electrolizei;
b — greutatea în grame a electrodului curat;
g — grame substanță luată în analiză.

Pentru verificarea metodei, s-au preparat probe etalon și s-au făcut separări cu tioacetamidă și cu H_2S. Prin separarea cu tioacetamidă s-au obținut rezultate mai bune, la unele separări cu H_2S obținîndu-se rezultate mai mici din cauza precipitării incomplete a ionului Cu^{2+}. Rezultatele sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

DETERMINAREA CUPRULUI DIN FERITE

Cupru luat în analiză, mg	Separare cu tioacetamidă	Eroare, mg	Separare cu SH_2	Eroare, mg
26,56	26,59	+0,030	26,33	—0,23
21,40	21,38	—0,020	21,28	—0,12
23,98	23,90	—0,080	23,87	—0,11

În afară de aceasta, precipitarea cu tioacetamidă este mai ușor de executat, nu necesită aparatură specială și se face în timp mult mai scurt.

Ferite de mangan-cupru

În feritele de tipul $Cu_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ în care $x = 0{,}1-0{,}9$ și cele de tipul $Cu_xMnFe_{2-x}O_4$ în care $x = 0{,}2-0{,}3$ s-au separat și dozat metalele tot pe baza diferenței de pH a mediului de precipitare. La un pH = 0,5 s-a separat ionul Cu^{2+} cu tioacetamidă, iar în soluția filtrată, adusă la un pH = 3,8—4,7 în prezența unui amestec tampon acetat — acid acetic, ionul Fe^{3+} este separat de ionul Mn^{2+} prin hidroliză.

Modul de lucru

Se cîntăresc 0,2—0,3 g ferită fin mojarată. Se dezagregă în HCl concentrat, se separă ionul Cu^{2+} cu tioacetamidă și se determină ca în metoda precedentă. Filtratul rămas, care conține ionii Fe^{3+} și Mn^{2+} se aduce la volum mic și se separă Fe^{3+} de Mn^{2+} prin metoda cu acetat, precipitîndu-se ionul Fe^{3+} sub formă de complex hexaacetatotrioxotrimetalic: $Me_3Ac_6(OH)_2(OH)$ care prin fierbere se descompune și precipită sub formă de acetat bazic: $Me(CH_3COO)_2OH$ sau $Me(CH_3COO)(OH)_2$ [6]. După separare cele două elemente se determină prin metode complexonometrice, astfel: fierul se determină prin metoda arătată anterior [5], iar manganul se determină prin titrare indirectă cu soluție de sulfat de magneziu 0,01 m folosind ca indicator negru eriocrom T. [8].

Conținutul în cupru și fier se calculează după formulele (4) și (3), iar manganul după următoarea formulă:

$$Mn = \frac{0{,}5494 \times d \times (V\text{-}v \cdot F)}{m} \cdot 100, \ \% \qquad (5)$$

1 cm^3 soluție 0,01 m complexon III corespunde la 0,5494 mg mangan,
în care:

V este excesul de soluție de complexon III, cm^3;
v — cm^3 soluție de sulfat de magneziu 0,01 m folosiți la titrarea excesului de soluție de complexon III, 0,01 m;
F — factorul soluției de sulfat de magneziu, 0,01 m;
d — diluția;
m — cantitatea de ferită luată la analiză în mg.

Ferite de tipul $Mg_xFe_{3-x}O_4$ cu $x = 0{,}6-1{,}3$

Separarea celor două metale se face în soluție alcalină la un pH = 7—8, în prezență de NH_4Cl, care va micșora concentrația ionilor OH^-; ca urmare a acestui fapt ionul Mg^{2+} va rămîne în soluție [7].

Modul de lucru:

Se cîntăresc 0,2—0,3 g ferită care se dezagregă cu 15 cm^3 HCl concentrat. După dezagregare, se diluează cu 50 cm^3 apă bidistilată, se adaugă 5 g $ClNH_4$ și NH_4OH pînă la un pH = 7—8. Precipitatul obținut se filtrează prin filtru mediu. Se repetă operația de precipitare a fierului. Cele două filtrate se reunesc pentru dozarea gravimetrică a magneziului, sub formă de $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ [9].

Precipitatul de $Fe(OH)_3$ se dizolvă în HCl 1:1 și soluția se aduce la balon cotat, din care se ia o cotă parte pentru dozarea complexonometrică a fierului [5].

Calcul:

Fierul se calculează după formula (3).

$$Mn = \frac{F \times a \cdot 100}{g}, \ \% \qquad (6)$$

în care:

F — 0,09907 (factorul de transformare de la $MnNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ la Mg);
a — $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ cîntărit, g;
g — grame ferită luată în analiză.

Ferite de tipul $Fe_xMe_{3-x}O_4$ în care Me = nichel sau mangan

Separarea elementelor în aceste ferite se bazează după cum s-a mai arătat pe proprietatea elementelor trivalente de a precipita sub formă de acetați, în prezența unui amestec tampon de acid acetic-acetat de sodiu, soluția avînd un pH = 4 [6].

În cazul feritei de nichel, s-a încercat separarea celor două elemente prin blocarea fierului în soluție cu acid tartric, determinînd nichelul gravimetric cu dimetilglioximă. Pentru dozarea fierului în filtrat, acesta a fost precipitat cu H_2S sub formă de FeS și determinat apoi gravimetric sau complexonometric [10]. Această metodă este greoaie iar rezultatele obținute nu au fost satisfăcătoare, fapt care a determinat aplicarea metodei separării cu acid acetic-acetat [6].

Modul de lucru

Se cîntăresc 0,15—0,20 g ferită, se dezagregă în HCl concentrat și se oxidează cu HNO_3 concentrat. După dezagregare se separă ionul Fe^{3+} de ionul Mn^{2+} sau Ni^{2+} prin metoda cu acetat [6]. După separare, fierul și manganul se determină complexonometric, iar nichelul gravimetric prin precipitare cu soluție 1% de dimetilglioximă $(CH_3 \cdot C{:}N \cdot OH)_2$.

Calcul:

Fierul se calculează după formula (3) iar manganul după formula (5)

$$Ni = \frac{0{,}2032 \times a}{g} \cdot 100, \ \% \qquad (7)$$

în care:
0,2032 este factorul de transformare de la Ni $(dimet)_2$ la Ni;
a — Ni $(dimet)_2$, g;
g — ferită luată în analiză, g;

Ferită de calciu ($CaO \cdot 6Fe_2O_3$)

Se cîntăresc 0,1—0,15 g ferită, se dezagregă în 15 cm^3 HCl concentrat și se oxidează cu HNO_3. Se separă fierul prin precipitare cu NH_4OH concentrat în prezență de NH_4Cl și se filtrează. Precipitatul de $Fe(OH)_3$ este prelucrat pentru dozarea fierului prin metoda complexonometrică [5]. În filtrat se precipită calciul cu acid oxalic și se face dozarea lui prin metoda permanganometrică [11].

Calcul:

Fierul se calculează prin formula (3).

$$Ca = \frac{0{,}002005 \times V}{g} \cdot 100, \ \% \qquad (8)$$

n care:

V — cm³ $KMnO_4$ 0,1 n folosiţi la titrare × cu factorul soluţiei de $KMnO_4$ 0,1 n;

g — ferită cîntărită, g.

Concluzii

Metodele de analiză expuse în această lucrare au fost folosite cu rezultate bune în analiza feritelor metalice preparate în laboratorul nostru.

Bibliografie

1. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă, Ed. 2, Editura tehnică, Bucureşti, 1959, p. 303.
2. Scott, W. Standard methods of chemical analysis, Ed. 5, Editura N. H. Furman, Londra, 2, p. 498.
3. Macarovici, C. G. Chimie analitică cantitativă, Ed. 2, Editura tehnică, Bucureşti, 1959, p. 148.
4. Lealikov, I. S. Metode fizico-chimice de analize, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963, p. 498.
5. Schwarzenbach, G. Die komplexometrische Titration, Ed. 2, Editura F. Enke, Stuttgart, 1956, p. 73.
6. Macarovici, C. G. Chimie analitică cantitativă, Ed. 2, Editura tehnică, Bucureşti, 1959, p. 148.
7. Blok, N. I. Analiza chimică calitativă, Editura tehnică, Bucureşti, 1955, p. 181.
8. Schwarzenbach, G. Die komplexometrische Titration, ed. 2, Editura F. Enke, Stuttgart, 1956, p. 72.
9. Macarovici, C. G. Chimie analitică cantitativă, ed. 2, Editura tehnică, Bucureşti, 1959, p. 150.
10. Macarovici, C. G. Chimie analitică cantitativă, ed. 2, Editura tehnică, Bucureşti, 1959, p. 190.
11. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă, ed. 2, Editura tehnică, Bucureşti, 1959, p. 305.

PROTECŢIA MUNCII

Determinarea hidrocarburilor aromatice din aer prin cromatografia de gaze

Rodica Belu, Corina Beşchea şi I. Grigorescu

Ritmul de dezvoltare al industriei chimice, ridică probleme deosebit de importante pentru găsirea celor mai eficiente metode în depistarea şi determinarea substanţelor nocive, provenite din instalaţiile acestei industrii.

În intoxicaţia cronică, hidrocarburile aromatice [1], provoacă modificări specifice şi grave ale sîngelui şi ale organelor hematopoetice. În acest caz se observă mari deosebiri între acţiunea diverselor hidrocarburi aromatice, cea mai agresivă considerîndu-se a fi benzenul.

În intoxicaţiile acute, hidrocarburile aromatice produc o uşoară narcoză, convulsii intense generalizate, moartea putînd surveni prin apnee. Intensitatea acţiunii vaporilor hidrocarburilor respective nu prezintă nici în acest caz o regularitate; toluenul este mai puţin toxic decît benzenul, iar etilbenzenul mai puţin toxic decît toluenul. Compuşii cu catenă laterală ramificată, sînt mai puţin nocivi decît izomerii normali; propilbenzenul este mai toxic decît izopropilbenzenul, iar apariţia unei duble legături în catenă laterală, atrage după sine o intensificare pronunţată a proprietăţilor iritante, cazul stirenului. Intoxicaţiile acute cu stiren [2] provoacă leucopenie, trombopenie şi anemie, în prima fază observîndu-se iritaţia ochilor şi a sistemului respirator superior, apatie şi somnolenţă.

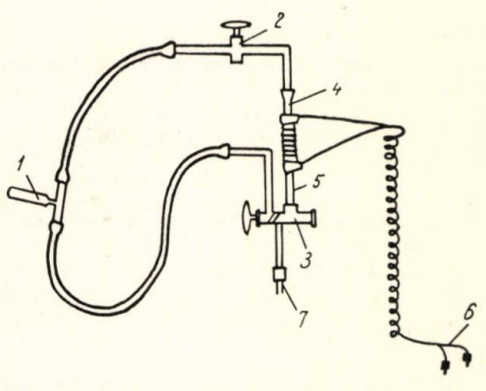


Fig. 1. Schema de montaj a instalaţiei necesare pentru introdus proba pe coloana cromatografică:

1 — intrarea argonului; *2* — robinet cu o cale; *3* — robinet cu două căi; *4*, *5* — tubul de recoltare montat în cuptor; *6* — bornele pentru reostat; *7* — legătură cu coloana cromatografică.

Metodele de analiză folosite în laboratoarele de toxicologie industrială pentru determinarea hidrocarburilor aromatice, în aer, sînt următoarele:

Pentru benzen şi toluen metoda se bazează pe recoltarea aerului poluat într-un amestec sulfonitric [3] şi apoi cuplarea *m*-dinitroderivatului cu o cetonă în prezenţa hidroxizilor alcalini obţinîndu-se un compus colorat, colorimetrabil.

Stirenul din aer se determină prin captarea vaporilor în tetraclorură de carbon şi nitrare. Culoarea galbenă obţinută după nitrare este comparată cu etaloane [4].

Etilbenzenul se determină printr-o metodă asemănătoare cu a benzenului [5], compusul verde obţinut se colorimetrează.

α-Metilstirenul din aer se captează în acid acetic, după care se nitrează cu un amestec 1:1 acid azotic şi acid acetic. La adăugarea de hidroxid de amoniu, apare o culoare portocalie, uşor colorimetrabilă [6].

În general, metodele menţionate nu sînt expeditive, necesitînd un timp îndelungat de recoltare şi de execuţie; de asemenea pot interfera produsele similare.

Metodele rapide de determinare care folosesc tuburi indicatoare [7] prezintă dezavantajul că fiecare tub se consumă la o determinare, prepararea şi etalonarea lor fiind foarte laborioase; de asemenea rezultatele obţinute nu sînt precise.

În afară de metodele enumerate şi aplicate în ţară, în literatura de specialitate mai sînt descrise o serie de metode cromatografice, metode optime pentru analizarea substanţelor toxice din mediul industrial.

Cromatografia gazelor este folosită la determinarea gazelor de eşapament şi a hidrocarburilor $C_2 - C_5$ [8], precum şi la analiza impurităţilor din aer [9]; metodele citate în literatura de specialitate necesită însă aparatură complicată pentru recoltarea probelor de aer.

F. R. Cropper şi S. Kaminschi descriu o metodă [10] de determinare prin cromatografia de gaze a substanţelor organice toxice din aer. Această metodă foloseşte un detector de ionizare cu flacără, înregistrarea făcîndu-se printr-un circuit amplificator, folosit împreună cu un galvanometru de înregistrare. Coloana cromatografică este din sticlă de 914 mm lungime şi 4 mm diametru, umplutura coloanei fiind celit 545 de 30—60

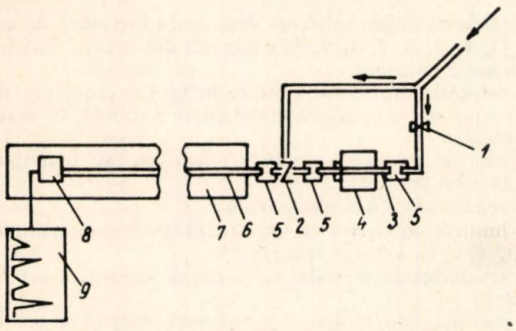


Fig. 2. Schema de montaj a întregii instalaţii:
1 — robinet cu o cale; *2* — robinet cu două căi; *3* — tuburi de recoltat probe; *4* — cuptor electric; *5* — legătură cu tub din silicon; *6* — coloană cromatografică; *7* — termostat; *8* — detectorul de ionizare; *9* — înregistrator.

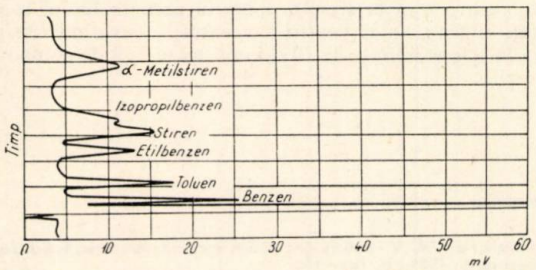


Fig. 3. Cromatograma unei probe din amestecul preparat.

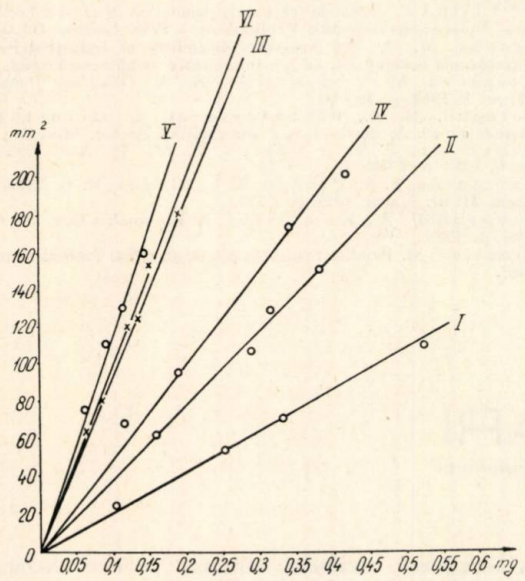


Fig. 4. Curbe de etalonare:
I — benzen; *II* — izopropilbenzen; *III* — etilbenzen; *IV*-α-metilstiren; *V* — stiren; *VI* — toluen.

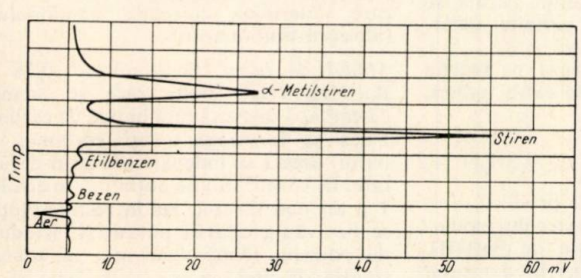


Fig. 5. Cromatograma unei probe recoltate de la instalaţia de stiren de la C.C.S. Oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

mesh, impregnat cu diverse faze staţionare, în proporţii diferite, în funcţie de componenţii amestecului determinat. Probele se recoltează pe un tub de sticlă umplut cu celit 545 de 100—120 mesh, impregnat cu faze staţionare diferite, în diferite proporţii. Din tubul de recoltare, proba se trece pe coloana cromatografică prin desorbţie, cu un curent de gaz portant (amestec 1:1 de azot şi hidrogen) şi încălzit la 200°C cu ajutorul unui cuptor electric. Condiţiile de lucru recomandate de metodă în cazul benzenului, toluenului şi xilenului, sînt: volumul probei 5 cm³ umplutura din tub şi coloana cromatografică: celit 545 impregnat cu silicon elastomer 301 în proporţie de 40%, temperatura de lucru 65°C.

În această lucrare autorii au urmărit stabilirea unei metode analitice rapide de determinare a tuturor hidrocarburilor aromatice care se află la un moment dat în aerul încăperilor industriale, deoarece detectarea unei singure substanţe din aer este neconcludentă ori de cîte ori există posibilitatea prezenţei unui amestec de substanţe toxice. Pentru aceasta s-a folosit metoda cromatografică de repartiţie gaz-lichid impregnat pe un suport inactiv, faza mobilă fiind un gaz inert. Separarea se datoreşte repartiţiei diferite a componenţilor de dozat între faza gazoasă mobilă şi faza staţionară.

Detecţia s-a făcut cu ajutorul unui detector de ionizare cu Sr-90, emiţător ß pur, pe un cromatograf tip Pye Argon.

Coloana cromatografică este un tub de sticlă de 125 cm lungime şi 4 mm diametru. Experimentînd mai multe tipuri de umpluturi, s-a stabilit că cea mai eficace pentru separarea hidrocarburilor aromatice, este umplutura de celit C-22 de 30—60 mesh granulaţii, impregnat cu ulei silicon 702 în proporţie de 25%.

Gazul purtător este argonul; debitul de lucru stabilit prin încercări succesive este de 100 cm³/min, în care caz se obţine separarea optimă a componenţilor amestecului.

Temperatura de lucru este de 100°C;

Tensiunea detectorului 1 250 V;

Viteza hîrtiei 15 cm/h.

Recoltarea probelor se face în tuburi de sticlă de 70 mm lungime şi 4 mm diametru; la 20 mm de la unul din capete se face un prag pentru susţinerea unui cuptor mic. Umplutura tubului, identică celei din coloana cromatografică, este fixată între două dopuri de vată de sticlă.

Cuptorul pentru desorbţia probelor este confecţionat din tablă de cupru de 45 mm lungime şi 7 mm diametru, izolat cu fire de asbest, peste care se înfăşoară o rezistenţă de 12 waţi. Încălzirea cuptorului pînă la temperatura de 120°C trebuie realizată în 60 s, cu ajutorul unui reostat.

Mersul determinării

Tubul de recoltare se adaptează la un aparat de aspirat aer şi se recoltează 1 dm³ de aer cu debit de 0,2 dm³/min; în cazul în care atmosfera este prea viciată, se poate micşora cantitatea de aer în aşa fel încît ariile cromatogramelor obţinute să se încadreze în limitele curbelor de etalonare.

Proba recoltată în tub se introduce în circuitul de argon al cromatografului, grăbind desorbţia, cu ajutorul cuptorului, realizînd încălzirea tubului la 120°C în 60 s.

Tuburile, după desorbţie, pot fi folosite la alte recoltări, fără a se schimba umplutura.

S-au efectuat etalonări pentru următoarele hidrocarburi aromatice: benzen, toluen, etilbenzen. izopropilbenzen, stiren şi α-metilstiren, cromatografiindu-se cantităţi între 15 μg şi 500 μg, lucrîndu-se la parametrii indicaţi.

Au fost preparate amestecuri sintetice conţinînd componenţi din atmosfera de cercetat, dizolvîndu-se cantităţi cunoscute din aceşti componenţi în sulfură de carbon. Sulfura de carbon are timp de reţinere diferit de a hidrocarburilor analizate, deci cromatograma ei nu se suprapune pe aceea a componenţilor interesaţi. Introducerea amestecului sintetic în coloana cromatografică, s-a făcut cu ajutorul unei micropipete de 0,1 cm³ direct în tubul de recoltare.

În figura 3 se prezintă cromatograma unei probe din amestecul preparat.

Concentraţiile amestecurilor sintetice au fost alese în aşa fel, încît ariile obţinute să fie cuprinse în limitele concentraţiilor existente în atmosferă. În funcţie de ariile obţinute şi de cantităţile de componenţi, introduse în amestecul sintetic, s-au obţinut curbe pentru fiecare component în parte, din care se

poate determina pentru o arie găsită, cantitatea corespunzătoare de component. Curbele de etalonare sînt prezentate în figura 4.

Pentru a stabili eroarea metodei s-au preparat probe de concentrații cunoscute, conținînd toți componenții, care au fost cromatografiate. Rezultatele obținute au fost calculate prin interpolări pe curbele de etalonare.

Tabela 1 cuprinde cantitățile de componenți luate în probă, rezultatele obținute și eroarea procentuală relativă stabilită față de cantitatea inițială.

Tabela 1

Substanța	Mg introduse în probă	Mg determinate în probă	Eroare, %
Benzen	245	246	+0,40
Toluen	287	284	—1,04
Etilbenzen	102	100	—1,96
Stiren	165	168	—1,81
Izopropilbenzen	153	156	—1,93
α-Metilstiren	180	180	—

Autorii lucrării au verificat metoda la Combinatul de Cauciuc sintetic din Orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej. Probele au fost recoltate în paralel prin tuburi de recoltare și prin soluții absorbante pentru metoda nitrării. Rezultatele comparative obținute, sînt redate în tabela 2. Figura 5 reprezintă cromatograma unei probe recoltate la instalația de stiren de la Combinatul de Cauciuc Sintetic Orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

Tabela 2

Substanța determinată	Determinări prin cromatografie, mg/m³ aer	Determinări prin nitrare, mg/m³ aer
Benzen	129	115
Toluen	155	138
Etilbenzen	218	212
Stiren	174	170

Concluzii

Față de metodele existente descrise în literatura de specialitate [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10], metoda din această lucrare are următoarele avantaje:

— folosește un aparat existent în țară — cromatograf Pye Argon cu o anexă originală de adaptare a tubului de recoltare cu probă;

— este o metodă rapidă — recoltarea și determinarea durează circa 20 min;

— reproductibilitatea este bună;

— limitele de eroare se încadrează în limitele permise de aparat, 10% în valoare relativă;

— sensibilitatea metodei se situează în jurul a 0,1 mg la m³ aer;

— metoda permite determinarea unui amestec de mai mulți componenți existenți la un moment dat în atmosferă printr-o singură recoltare într-un tub;

— tuburile de recoltare pot fi folosite la mai multe recoltări, fără schimbarea umpluturii;

— pentru obținerea unei diagrame cu vîrfuri suficient de mari, pentru a evita erorile, aparatul permite lucrul la sensibilități diferite, adică pentru concentrații foarte mici se poate lucra la o sensibilitate de 10 ori mai mare față de componenții normali.

Bibliografie

1. Lazarev, N. V. Substanțe chimice nocive în industrie, I, Ed. Tehnică, București, 1954, p. 103—132.
2. Pokrovschi, V. A. Ghighiena truda i profesionalnîie zabolevanie 4, nr. 5, 1961, p. 3—7.
3. Popa, I. Lucrări practice de toxicologie I.M.F. București, 1959, p. 120—123.
4. * * * I.U.P.A.C., Methode for the determination of toxic substance in air — Buterworths Scientific Publications — 1959, London (11,I).
5. Iacobs, M. B. The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvent, Ed. II, Ed. Interscience publishers, Londra, 1949.
6. Alexeeva, M. V. și Krilov, N. A. Ghighiena i sanitaria, 27, nr. 2, 1962, p. 58—60.
7. Peregud, N. A., Bîhovskaia, M. S., Gernet, E. V. Metode rapide de determinare a impurităților din aer, Moscova, 1962.
8. Eggertsen, F. T. și Nelson, F. M. În: Anal. Chem. 30, nr. 6, 1958, p. 1 040.
9. Farington, P. S., Pecsok, R. L., Meker, R. L. În: J. Anal. Chem. 31, nr. 9, sept. 1959, p. 1 512.
10. Cropper, F. R., Kaminschi, S. În: Anal. Chem. 35, 6 mai, 1963, p. 735.
11. Singliar, M. Practica cromatografiei de gaze, Ed. Tehnică, București, 1963.

SCURTE COMUNICĂRI

P. Gh. Zugrăvescu și M. A. Zugrăvescu: **Metodă rapidă pentru determinarea bioxidului de sulf**

Stabilirea conținutului de bioxid de sulf într-o serie de produse conservate și semiconservate ca marcuri, sucuri, conserve, reprezintă o condiție esențială din punct de vedere calitativ al acestor produse. Datorită condițiilor de depozitare, a cantităților mari precum și a lipsei personalului calificat, dozarea bioxidului de sulf nu poate fi făcută prin metodele chimice titrimetrice cunoscute, care necesită pe lîngă calificare deosebită, și o trusă de sticlărie și reactivi care îngreuiază lucrul «la teren», fără a mai lua în considerare timpul de lucru pentru o determinare, care depășește cu mult, în acest caz, cerințele unei metode rapide. Ținînd seama de aceste cerințe, metoda propusă constă în realizarea unor hîrtii indicator care, utilizate în mod similar cu hîrtiile indicator pentru determinarea *p*H-ului soluțiilor, sînt sensibile față de bioxidul de sulf, în prezența căruia se obține o coloratie care permite determinarea lui semicantitativă.

Principiul metodei se bazează pe reacția de reducere a iodatului de către iodură, în prezența ionilor H^+

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3\ I_2 + 3H_2O \quad (1)$$

Pentru ca reacția să nu se producă decît în prezența H_2SO_3, amestecului iodat-iodură i se adaugă soluție de $Ba(OH)_2$ care menține *p*H-ul soluției în domeniul alcalin. Hîrtia de filtru impregnată cu această soluție în care s-a dizolvat și amidon, se introduce în soluția probei cu SO_2. Prezența ionilor H^+ datorită acidului sulfuros, permite declanșarea reacției (1), apoi are loc reacția:

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2\,HI \quad (2)$$

care determină coloratia amidonului (albastru-brun-maron)

Modul de lucru. Se cîntăresc 0,38 g $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ peste care se adaugă 72 cm³ apă distilată fără bioxid de carbon. Dacă se formează totuși carbonat de bariu, acesta se îndepărtează prin decantare. În 10 cm³ soluție obținută, se dizolvă 1 g amidon solubil, iar în restul soluției se dizolvă 1 g iodat de potasiu și 2 g iodură de potasiu. După dizolvare, se adaugă soluția de amidon, se agită bine și se încălzește cîteva minute.

Se lasă să se răcească la temperatura camerei și se adaugă 30 cm³ glicerină pură. Se agită pînă la omogenizare.

Se taie fîşii de hîrtie de filtru (calitativă, cu bandă neagră sau cu bandă albă, sau hîrtie de filtru pentru cromatografie Wathman nr. 1) de dimensiuni 1 cm × × 10 cm şi se impregnează capetele acestora lăsîndu-le scufundate în soluţie 30 s. După aceea se usucă pe hîrtie de filtru. Astfel impregnate, hîrtiile se pot utiliza aproximativ 7 zile.

Rezultate şi discuţii

Pentru aprecierea cantitativă a determinărilor, este necesară compararea intensităţii de colorare a hîrtiei indicator, cu un etalon de nuanţe care să exprime concentraţia în funcţie de intensitate. Cea mai mică concentraţie de SO_2 care poate colora hîrtia indicator, este de 5 p.p.m. Peste concentraţii mai mari de 1000 p.p.m. intensitatea de colorare este maximă şi nu se mai pot sesiza diferenţele.

Pentru acest interval de concentraţii se stabileşte etalonul de nuanţe cu ajutorul căruia se apreciază vizual concentraţia SO_2 în soluţie. Soluţiile concentrate se diluează corespunzător pentru a face posibilă determinarea. Se recomandă ca diluarea să se facă de un număr întreg de ori, de 2,3 ... ori, pentru ca rezultatul să se poată aprecia uşor.

Metoda se poate aplica şi la determinarea SO_2 în gaze. În acest caz, SO_2 dintr-un anumit volum se absoarbe într-o soluţie potrivită (sodă 10%; o parte K_2CO_3 + + o parte apă + două părţi glicerină; soluţie KCl acidulată ş.a.) sau se trece direct peste hîrtia indicator, un volum cunoscut de gaz.

Pe lîngă rapiditatea maximă această metodă mai prezintă avantajul utilizării unor reactivi uzuali, uşor de păstrat şi manipulat, putînd fi folosită de personal fără calificare deosebită.

Ileana Weissman, A. Butucelea şi R. Nistor*: **Determinarea spectrală a purităţii zincului**

Necesitatea unui control rapid al purităţii zincului utilizat în diferite aliaje a dus la experimentarea unei metode spectrografice. S-a măsurat raportul dintre intensitatea unei linii a elementului analizat (Cu, Fe, Sn, Pb sau Cd) şi intensitatea elementului de bază (Zn) şi, pe baza unor curbe de lucru trasate în prealabil pentru fiecare din elementele de analizat, s-au determinat concentraţiile acestor elemente. Ca linii analitice au fost alese anumite linii sensibile care apar la excitarea probei în arc alternativ. S-a căutat un regim de lucru în care curentul de descărcare să nu depăşească 3 A, pentru a reduce la minimum interferenţele dintre elemente; de asemenea, un studiu al condiţiilor de excitare cele mai potrivite pentru a asigura concomitent stabilitatea, reproductibilitatea, sensibilitatea şi rapiditatea maxime, a dus la alegerea pentru generatorul de arc (de tip Durr) a unui regim de lucru de 1 500 cm capacitate şi 320 μH inductanţă. Pentru analiză s-a folosit un spectrograf Jobin & Yvon tip Nouvelle Zéelande (dispersie liniară 5 Å/mm în regiunea 2 500 Å), echipat de firma «Cameca» (Franţa) cu înregistrare cu fotomultiplicatori a intensităţilor liniilor, programare a condiţiilor analizei şi înscriere automată a raportului de intensităţi (Spectrolecteur SL-15). În acest montaj, un fotomultiplicator (T) rămîne în permanenţă fixat asupra unei linii a elementului major (Zn 4 680,11), iar celălalt (X) trece succesiv, după un program prestabilit, peste liniile analitice ale elementelor de determinat (tabela 1), oprindu-se asupra fiecăreia din ele timp de 17 s; din aceste 17 s, numai 13 s sînt utilizate efectiv pentru înregistrarea şi integrarea intensităţii liniei, 1 s este rezervată pentru eliminarea unor semnale parazite, iar 3 s sînt destinate înregistrării raportului dintre intensităţile integrate X/T. Înainte de începerea analizei este asigurat un timp de preardere de 5 s. Un raport al tensiunilor aplicate la diodele fotomultiplicatorilor X/T = 10/2, împreună cu sensibilităţile la amplificare indicate în penultima coloană a tabelei 1 pentru fiecare linie folosită, s-au dovedit adecvate pentru a cuprinde în scala potenţiometrului înregistrator domeniile de concentraţii cele mai probabile de a fi întîlnite în eşantioane, şi anume cele indicate în ultima coloană. Fanta de intrare a spectrografului a fost fixată la 25 μ.

Atît eşantioanelor utilizate la etalonare, cît şi celor care se analizează, li se execută la strung o faţă plană. Ca electrod se foloseşte un baston de grafit (Péchiney, 6 mm ∅) tăiat conic (60° la vîrf). La începutul analizei, entroda a fost fixată la 2 mm.

Pentru etalonare s-a folosit un set de 5 eşantioane-etalon în formă de disc cu diametrul de 6 cm, provenind de la firma «Zinc et alliages» (Franţa), al căror conţinut în Cu, Fe, Sn, Pb şi Cd acoperă întreg domeniul, acestea avînd certificate de analiză chimică provenite de la diferite laboratoare. Fiecare eşantion a fost înregistrat de 6—7 ori, în diferite regiuni, pentru a elimina eventuale efecte ale neomogenităţii. Curbele de etalonare obţinute sînt cele din figura 1, unde pe abscisă s-a înregistrat raportul (X/T) . 100 al intensităţii liniei elementului analizat către intensitatea liniei elementului de bază, iar pe ordonată — concentraţia elementului determinat, în p.p.m.

Se menţionează că abaterea pătratică medie relativă a înregistrărilor este de numai 1 ... 3%, ea fiind însă ceva mai ridicată pentru valori X/T extreme. Durata unei analize nu depăşeşte 10 min de la sosirea probei în laborator.

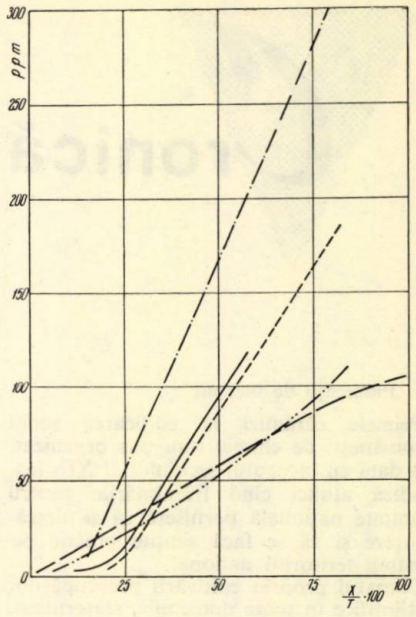


Fig. 1. Curbele de etalonare:
— · — · Pb; — — — Fe; —— ——
Cu; — · · — · · Ced; ———— Sn.

Tabela 1

LINIILE ANALITICE UTILIZATE, CONDIŢIILE DE AMPLIFICARE ŞI SENSIBILITATEA METODEI

Elementul	Linia analitică utilizată (Å)	Intensitatea relativă în arc	Energia de excitare a liniei (eV)	Sensibilitatea la amplificare	Domeniul de concentraţii de determinat (p.p.m.)
		cf [1]			
Zn	4 680,14	300	6,7	3	—
Cu	3 247,54	5 000	3,8	3	2...110
Fe	3 020,64	1 000	4,1	6	6...185
Sn	2 839,99	300	4,8	6	1...110
Pb	2 833,07	500	4,4	6	14...290
Cd	2 288,02	1 500	5,4	6	2...105

Bibliografie

1. Zaidel, A. N., Prokofiev, V. K. şi Raiski, S. M.: Tabliţi spektralnîh linii. Moskva 1952.

* Serviciul de cercetări al uzinei «Neferal», Bucureşti.

Cr. I. Simionescu şi B. Solomon

Cronică

PAGINI DIN ISTORIA ŞCOLII ROMÂNEŞTI DE CHIMIE

I. Publicaţii de început

Primele cărămizi la edificarea şcolii româneşti de chimie s-au pus organizat, o dată cu începutul secolului al XIX-lea, adică atunci cînd frămîntările pentru unitate naţională porniseră să se descătuşeze şi să se facă simţite practic pe întreg teritoriul naţional.

Climatul propriu cultivării preocupărilor ştiinţifice în toate domeniile, statornicirii unei nomenclaturi autohtone, experimentelor proprii, publicării primelor rezultate originale, într-un cuvînt atmosfera favorabilă prezenţei de început, cu un dinamism specific epocilor revoluţionare, a românilor în ştiinţă, se subînţelege şi în ştiinţele chimice, este cel pe care l-a furnizat întregii Europe revoluţia franceză şi apoi cel din preajma revoluţiei din 1848 — al constituirii statelor naţionale. Pentru cine va urmări cu atenţie condiţiile social-istorice din acea epocă şi rezultatele frămîntărilor, va rezulta cu certitudine existenţa unui proces de închegare a şcolilor ştiinţifice româneşti, proces constituit nu din acte spontane şi izolate, ci din patriotismul şi priceperea unui număr destul de însemnat de cărturari, care purtau primele torţe cu flăcări, simbolizînd nu numai lumina ştiinţei, ci şi pasiunea pentru adevăr a atîtor minţi strălucite din trecut care nu s-a putut materializa în creaţii de valoare care să reziste timpului.

Pe temelia acestor strădanii care au condus, către sfîrşitul secolului al XIX-lea şi începutul celui de-al XX-lea, spre o şcoală naţională de chimie, cu unele contribuţii de seamă şi pe plan mondial, se dezvoltă şi diversifică astăzi chimia românească în planul ştiinţei, al învăţămîntului, dar mai ales al industriei atît de mult dorită şi cerută de înaintaşi. Realizarea unei industrii chimice româneşti dintre cele mai moderne, probează în zilele noastre deplina consolidare şi fecunditate a şcolii de chimişti români şi aparţine acelei epoci în care dezvoltarea industriei şi a ştiinţei a devenit politică de stat.

Despre şcoala românească de chimie se poate scrie deci numai înmănunchind ceea ce a însemnat strădanie şi flacără nestinsă în trecut, năzuinţe şi visuri neîmplinite ale înaintaşilor cu realităţile vii ale contemporaneităţii, numai suind treaptă cu treaptă scara eforturilor făcute pentru progresul ştiinţelor în România. Una din treptele acestei scări o constituie naşterea unui cerc de lectură, în 1830 la Iaşi, transformat ulterior în Societatea de Medici şi Naturalişti — cea mai veche societate ştiinţifică din ţara noastră, care îşi continuă şi astăzi activitatea.

« Cercul ieşean de citire medicinală », denumirea completă a cercului de lectură, reprezintă *cea dintîi societate ştiinţifică din ţările române* alcătuită din iniţiativa unui grup de medici, farmacişti şi naturalişti, cu membri cotizanţi, avînd drept scop abonarea la mai multe publicaţii străine — deci contactul cu cuceririle ştiinţei de peste hotare (fig. 1).

Numai după doi ani (1832) *Mihail Zotta* şi *Iacob Czihac* cu colaboratorii *Basile Bürger*, *Ion Ilasciuc*, *Kristodulos*, *Cerz*, *Viola* şi alţii fundează societatea « literară » a medicilor şi naturaliştilor, aprobată de oficialităţi sub denumirea de « Societatea doftoricească Moldo-Romanică », cunoscută mai tîrziu sub numele de Societatea de Medici şi Naturalişti (1834). Această societate îşi fixează printre obiective inventarierea bogăţiilor naturale ale Moldovei.

Activitatea sa, precum şi a muzeului de istorie naturală este foarte valoroasă. Se începe studiul florei şi faunei ţării, al apelor, al bogăţiilor minerale. În cadrul ei, alături de fondatorii dr. *Czihac* şi dr. *M. Zotta*, se găsesc *Gh. Asachi*, mitropolitul *Veniamin Costachi*, generalul *Kisseleff*, precum şi savanţi de renume mondial ca *Al. von Humboldt*, *Gmelin*, *F. Tiedemann* şi *F. C. Nagele* (Heidelberg), *Carl Johan Iost* (Frankfurt), *Vincenz Fohman* din Liège şi Berzelius, membri corespondenţi ai Societăţii. Iată, spre pildă, scrisoarea prin care Berzelius mulţumeşte pentru alegerea în calitate de membru corespondent (fig. 2).

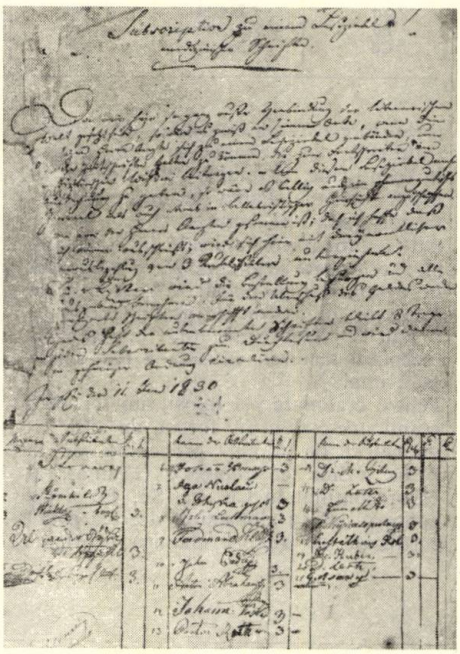


Fig. 1

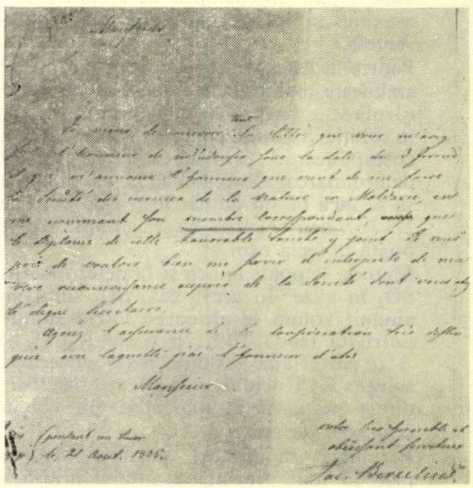


Fig. 2

În 1833 societatea număra 41 de membri străini.

Se poate preciza că asistăm la o adevărată mişcare de renaştere culturală, în cadrul căreia se produc *primele lucrări ştiinţifice de chimie*. Astfel « Albina Românească » (1830) publică cele dintîi studii asupra unor analize de ape minerale efectuate de dr. *Zotta* şi *Czihac*, farmaciştii *Abrahamfi* şi *Fr. Humpel*, studii care apar şi în reviste străine cum este « Buchner's Chemische Annalen » (1839).

Prima comunicare ştiinţifică aparţine doctorului Zotta — prepararea unui medicament contra tuberculozei printr-o serie de reacţii chimice din planta *Scolopendrium asplenium*.

Se execută cea dintîi analiză în ţară, verificată şi peste hotare, a ozocheritei descoperite în 1832 la Comăneşti.

La modă era însă studiul apelor minerale din Moldova. Iată cîteva exemple: farmacistul Abrahamfi în 1833 cercetează trei izvoare de la Slănic, cele de ape feruginoase de la Şarul Dornei, Borca şi Hangu precum şi apa sulfuroasă de la Strunga. Ulterior el publică analiza apei minerale de la Văiluţa Iaşi.

Impreună cu farmacistul *Franz Humpel*, în 1839, doctorul *Czihac* studiază un izvor de apă feruginoasă şi publică rezultatele în « Albina Românească », nr. 65 din anul 1844 şi în « Foaia ştiinţifică şi

literară» nr. 32 din acelaşi an (fig. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9).
S-au analizat izvoarele minerale de la Bălţăteşti, iar datele obţinute au apărut în ziarele contemporane care în acel timp cuprindeau şi începuturile producţiei ştiinţifice.
Perioada îşi vădeşte însemnătatea pentru trecutul chimiei româneşti şi prin aceea că printre materiile prevăzute în programele gimnaziale se introduce «istoria naturală» care conţine şi chimia.

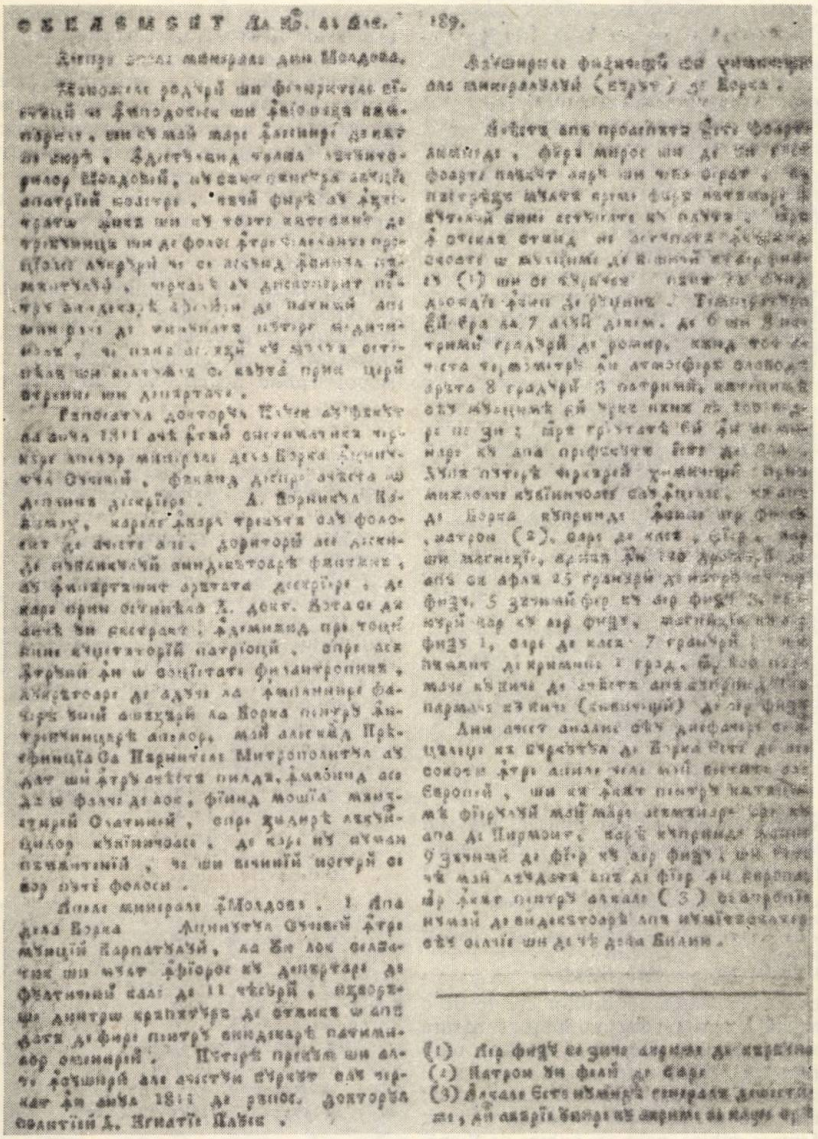


Fig. 3

De menţionat că la Biblioteca Universităţii din Iaşi există manuscrisele în limba latină a două cursuri de chimie datînd din 1814, respectiv 1815 (fig. 10, 11).
Greutăţi foarte mari s-au întîmpinat, desigur, în procesul adoptării unei terminologii chimice proprii, cu consistenţă cît de cît ştiinţifică.
O sumară analiză a nomenclaturii chimice folosită în perioada la care ne referim, evidenţiază aspecte inedite ale eforturilor diferiţilor autori de a facilita transpunerea în scrierile lor a unor termeni din literatura chimică apuseană de specialitate. Cîteva exemple asupra metodelor de formare a terminologiei analitice şi a denumirilor substanţelor chimice pe clase de combinaţii, vor sublinia intensitatea acestor strădanii.
Denumirea elementelor s-a adoptat după nomenclatura latină, uşor modificată, uneori, de regulile limbii noastre sau redată prin expresii locale: kali K, natru Na, fer Fe, argint Ag, plumb Pb, barit Ba, var Ca, pucioasă S.

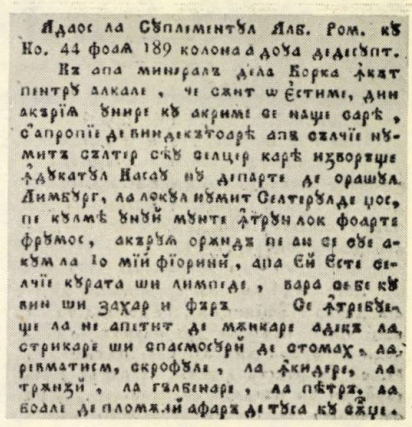


Fig. 4

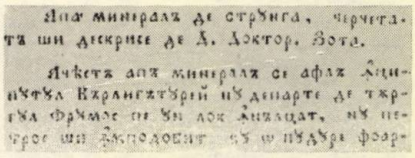


Fig. 5

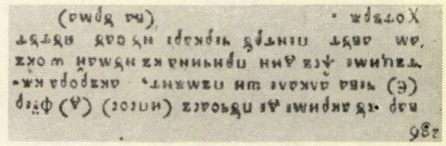


Fig. 6

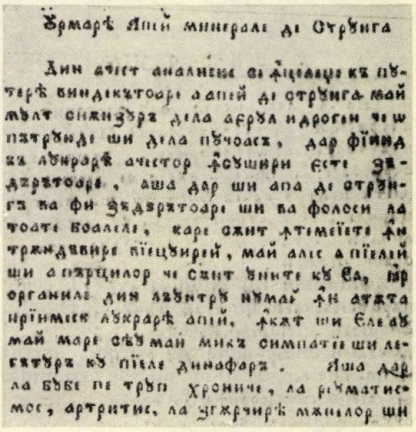


Fig. 7

Combinaţiile chimice se defineau ca rezultat al calităţii lor în raport cu organele de simţ. De exemplu, *acizii* purtau numele generic de acrime (acid) însoţit de indicaţia provenienţei.

H_2CO_3 — acrime de cărbune;
HNO_3 — acrime de silitră;
H_2SO_4 — acrime de pucioasă;
HCl — acrime de sare etc.

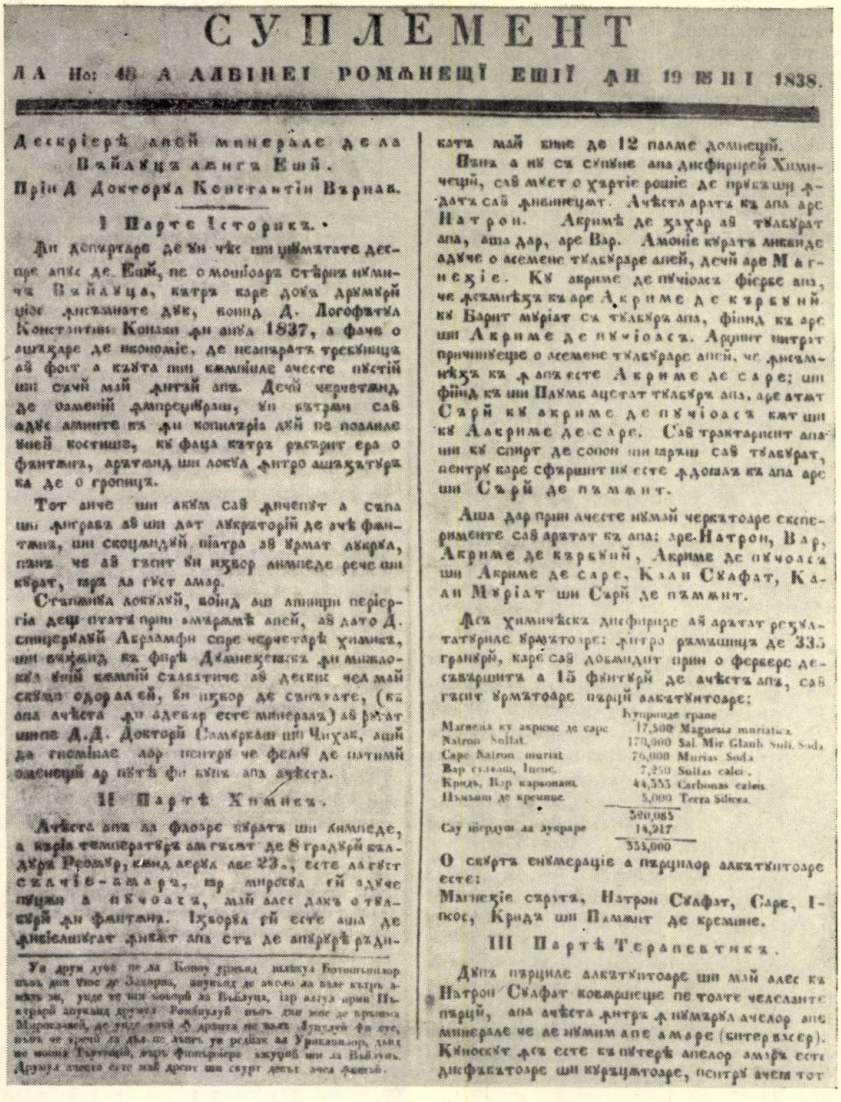
Bazele nu se caracterizau prin denumiri specifice, fiind cuprinse în termenul general de «alcale» sau — mai rar — «estime».

Prezintă interes definiţia alcalelor dată de Zotta în articolul «Despre apele minerale din Moldova» publicat în «Albina Românească» (nr. 44 din iunie 1830): «alcale — denumirea generală de o estime — din a cărei unire cu acrime se naşte sare», definiţie care-şi menţine perfect valabilitatea.
Mai variată este nomenclatura pentru *săruri*, care se stabileşte fie în baza structurii chimice (precizarea naturii cationului şi anionului):

Na_2CO_3 — natru cu aer ficsu;
$FeCO_3$ — fer cu aer ficsu;
$CaSO_4$ — var cu acrime de pucioasă;
$CaCO_3$ — var cu aer ficsu etc.,

fie apelîndu-se la denumiri uzuale, autohtone sau străine:

NaCl — sare de casă;
$BaCl_2$ — barit muriat;
$CaCO_3$ — cridă etc.



СУПЛЕМЕНТ

ЛА No: 40 А ЛАВІНЕІ РОММНЕЩІ ЕШІЇ ДИ 19 ІЮНІ 1838.

Дескріере деспре минералеле де ла Вайлуца лынга Ешй.

Прін Д. Доктора Константін Вернав.

I Парте Історикъ.

Ди департаре де 'ун час ши жумътате деспре апеле де Ешй, пе о моцоаре стъпынитъ Вайлуца, катръ каре доуъ друмърй дисемнате дуъ, вонинд Д. Догофетул Константин Конаки ди анъ 1837, а фанъ о лиъкаре де економіе, де неапратъ требуінцъ аъ фост а каута пин кампиле унде ачестъ пъстій ши сачй май динтай апъ. Дечй черчетынд де осевнй дипрежурй, ун катран сав адъс аминте къ ди копилъріа дуй не позалие уней костише, къ фаца катръ расърит ера о фынтынъ, арътынд ши локул динтро ашезътурь ка де о гропницъ.

Тот анде ши акум сав дивепят а сапа ши дирвъ аъ ши дат лъкъторій де ачъ фынтынъ, ши скоцындій піатра аъ ърмат лъкрул, пынъ че аъ гъсит ун извор минерал речe ши кърат, пря ла гъст амар.

Стъпынна доктелуй, воинд ши минуни періргія деспре пътъ прін амърмъ апей, аъ дато Д. спиперіалій Акрамфи спре черчетаръ химикъ, ши вынынд ка фиеъ Дмінеческіе ди минералеле унуй камній салетрос аъ десемнъ чел май скърт одорал ей, ун изкор де сънътате, (ка апа ачъста ди адевър есте минерал) аъ ърмат шипе Д.Д. Докторій Самъркаш ши Чихак, ашй да гъсмінле лор пентръ че фелій де патимй оаспецій ар пътъ фи вънъ апа ачъста.

II Парте Химикъ.

Ачъста апа ла фаосре кърата ши лимпеде, а карія температуръ ам гъсит де 8 градърй кладіря Реомър, кынд аерул ave 23., есте лъсът сърътъ-амарь, ар минерал ей адъче пуцін а пъчоаса, май алес дакъ о тъвъръ ди фынтынъ. Ізворъл ей есте апа де дисіолвгат дивят апа сът де амърръ рядинкатъ май вине де 12 пълме домнещй.

Пинъ а ни съ сънъне апа дисфиріей Химичещй, сав мъсат о хъртіе рошіе де прікъщій дато сав дивинецат. Ачъста арътъ къ апа аре Натрон. Акримъ де зъхър аъ тълъкрат апа, аша дар, аре Вар. Амоніе кърат инвинде адъче о асемене тълъкраре апей, дечй аре Магнезіе. Къ акриме де пъчіоаса фіерве апа, че дъмнезъ къ аре Акриме де карвюнй къ Барит мъріат съ тълъкръ апа, фіинд къ аре ши Акриме де пъчіоаса. Арынт нитрят причинъещре о асемене тълъкраре апей, че дисемнъ къ д апа есте Акриме де сарe; ши фіинд къ ши Пълме ацетат тълъкръ апа, аре атът Сърй къ акриме де пъчіоаса кът ши къ Акриме де сарe. Сав трактарисит апа ши къ спирт де сосон ши пряш сав тълъкрат, пентръ каре сфъринт ни есте дсвала къ апа аре ши Сърй де пъмынт.

Аша дар прін ачесте нъмай черкътоаре експеримінте сав арътат къ апа: аре Натрон, Вар, Акриме де карвюнй, Акриме де пъчіоаса ши Акриме де сарe, Сълн Сълфат, Сълн Мъріат ши Сърй де пъмынт.

Дса химическа дисфиріре аъ арътат резултатърілe врмъторе: дитро врмъщіря де 333 гранърй, каре сав добындит прін о ферверe десавършитъ а 15 фынтърй де ачъста апъ, сав гъсит врмъторе пърцій алкатънитоаре:

	Гърнінце гране
Магнезіа ку акриме де сарe	17,500 Magnesia muriatica.
Natron Sulfat.	170,000 Sal. Mir Glaub Sulf. Soda
Сарe Natron muriat.	76,000 Murias Soda
Вар сълфат, Іпсос.	7,250 Sulfas calc.
Крейд, Вар карвонат.	44,333 Carbonas calcis.
Пъмынт де кремніе.	5,000 Terra Silicea.
	320,083
Сау пердіт ла зъхаре	14,917
	335,000

О съмърть ынмъреаціе а пърцінлор алкатънитоаре есте:

Магнезіе съріте, Натрон Сълфат, Сарe, Іпсос, Крейд ши Пъмынт де кремніе.

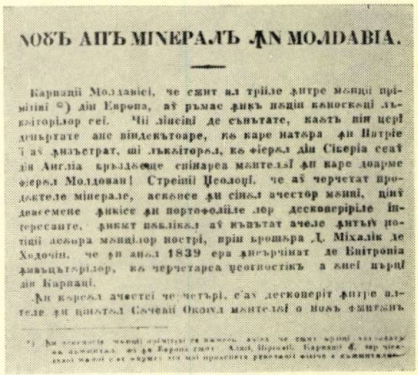
III Парте Терапевтикъ.

Дупъ пърціле алкатънитоаре ши май алес ка Натрон Сълфат ковынеще пе тоате челе амінте пърцій, апа ачъста дитро д нъмърка ачелор апе минерале ле ае нъмим апе амаре (витерзер). Къноскът дъ есте ка пътерѣ апелор амърѣ есте дисфакътоаре ши курцъторе, пентръ ачеа тот

Fig. 8

pre limpede, dar stînd cîteva ceasuri la un loc liniştit se limpezeşte, lăsînd pe fundul sticlei, drojdie de fire mărunte şi sure. Are un gust neplăcut şi leşios şi cu miros foarte greu de pucioasă, pre care păstrează multă vreme în butelci astupate. Cercetată prin mijloace himicesti, nu arată să aibă multe alcale, căci hîrtia văpsită galben nici că cum schimbă floarea, iar aceea roşie, tocma peste cîteva ceasuri se face albastră. Fiartă la foc măsurat pînă scade la jumătate şi puse la linişte, face multe drojdii sure pe fundul sticlei, care pe limbă punîndu-le cam ard, între degete se simţesc lunecoase ca soponul, iar la lumînare se aprind şi ard lăsînd în sfîrşit un cărbune. Această apă fiartă este mult mai simţitoare către reagenţie, decît acea proaspătă, căci hîrtia roşie muiată în ea, îndată se face albastră, iar acea galbenă se întunică. Zeamă de gugoaşe de stejar, mestecată cu apă proaspătă, pre puţin numai se întunică, iar mestecată pe jumătate cu apă fiartă se face în curînd neagră ca cerneala.

Acrimea de silitră mestecată cu apă de Strunga face mult aşezămînt de pucioasă pe fundul sticlei. Aseminea şi apa de var o tulbură şi pune la fund aşezămînt de ipsos. Măcar că cercările aceste încă nu se pot depline căci nu s-au făcut la izvorul



ЛОЪ АПЪ МІНЕРАЛЪ ДИ МОЛДАВІА.

Fig. 9

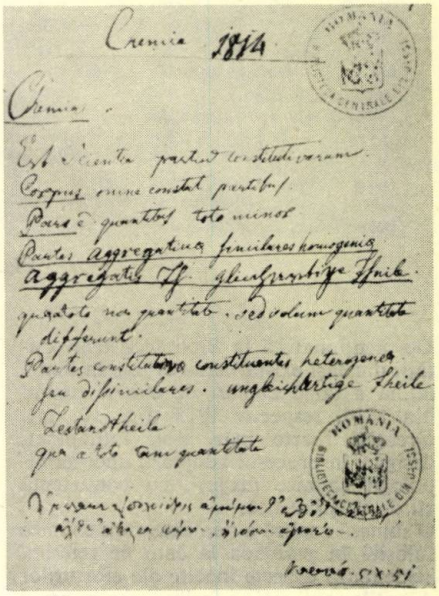


Fig. 10

sau, în sfîrşit, amintindu-se o însuşire caracteristică a combinaţiei, ca de exemplu, magnezie sărată — $MgCl_2$.

Oxizii primesc denumiri variate, uneori întîmplătoare, datorate, de cele mai multe ori, însuşirilor lor particulare:

— oxizi de fier — ocră, rugină;
— bioxid de siliciu — pămînt de crimine — terra siliceea.

Combinaţiile organice poartă în mod obişnuit nume cu caracter descriptiv:

spirt de săpun (glicerină), acrime de zahăr (acid zaharic),
zeamă de gugoaşe de stejar (extract tanic) etc.

Deşi se începătăţeniseră deja cîteva reguli de nomenclatură chimică, totuşi se recurge adesea la o terminologie uzuală (neştiinţifică) spre o mai mare accesibilitate a datelor analitice pentru marele public.

Exemple: gaz idrogeniu pucioşit — H_2S
aer ficsu — CO_2
amonie licvidă — NH_4OH

Se vede deci că la începuturile sale, nomenclatura chimică românească, firesc frămîntată şi de neizbutite soluţii şi căutări, şi-a conturat un sistem de reguli care ulterior, selectate de filtrul vremii, a intrat în uzul lucrărilor de chimie.

Reţine atenţia modul original în care este prezentată terminologia specifică «analisului himicesc»:

aşezămînt, drojdie — precipitat, sediment;
cătăţime — conţinut;
cercare, disfirire himicească — analiză chimică;
reaghenţie — reactiv;
apă prefăcută — apă distilată.

Pentru precizarea condiţiilor cerute de o analiză, autorii recurg la unităţi de măsură specifice epocii: cîteştimea, cîtimea, mulţimea (debitul) se exprimă în vedre pe zi (1830), funţi/oră, dramuri/minut, oca/minut (1844); volumul se redă prin dram, părmace cubice, palmace cubice de Viena, palme domneşti iar temperatura în grade Réaumur.

De subliniat, în sfîrşit, modul sistematic în care se efectuează analizele fizico-chimice cu toate mijloacele rudimentare de care dispuneau chimiştii noştri în acea vreme: analiza pe cale uscată, analiză pe cale umedă, folosirea indicatorilor şi reactivilor specifici, la care se adaugă — spre completare — cîteva proprietăţi fizice. Iată, de pildă, cum descrie dr. Zotta în «Albina Românească» (nr. 55 din 20 iulie 1830) analiza efectuată asupra apei minerale de Strunga:

«Temperatura apei urcă pînă la 9 graduri de romiur, are o floare cam verde şi nu-i

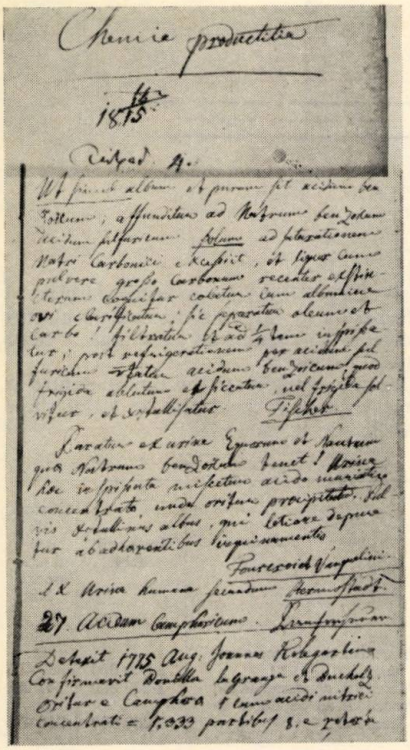


Fig. 11

apei, însă tot cu apropiere dau a înţelege că apa de Strunga cuprinde următoarele părţi componitoare:
Adecă: a) gaz idrogeniu pucioşit (sulfurat), b) acrime de pucioasă, c) var cu acrime de pucioasă (ipsos), d) fer, e) ceva alcale şi pămînt, a cărora cătăţime însă din pricină că numai o oca am avut pentru cercare nu s-au putut hotărî».

Cu toate criticile pe care le-am putea aduce astăzi nomenclaturii chimice din publicaţiile de început, nu se poate să nu apreciem greutăţile întîmpinate în adaptarea ei, valoarea formativă şi contribuţia sa valoroasă în procesul de sedimentare a terminologiei chimice româneşti.
În sfîrşit, sînt de reţinut cîteva consideraţii privitoare la modul de realizare şi conţinutul acestor prime articole ştiinţifice de chimie, care pot fi considerate, fără rezervă, drept lucrări de pionierat afectate de lipsa unor laboratoare cît de modeste (primul laborator s-a înfiinţat de-abia în anul 1864, pe lîngă Universitatea din Iaşi) a mijloacelor materiale şi de documentare, lipsă care nu a diminuat dîrzenia şi străduinţile chimiştilor vremii. Surprinde, în urma consultului publicaţiilor din acea epocă, modul îngrijit în care s-au urmărit şi respectat principiile clasice ale analizei chimice, precum şi precizia rezultatelor obţinute, în condiţiile unei tehnici de laborator rudimentare şi generatoare de erori. Analiza apei minerale de la Văiluţa, efectuată de dr. Vîrnav şi publicată în «Albina Românească» (nr. 48, iunie 1838) poate constitui unul din exemplele care confirmă aprecierile menţionate:
«Însă chimica disfirire a arătat rezultatele următoare: Într-o rămăşiţă de 335 gramuri ce s-au dobîndit printr-o fierbere desăvîrşită a 15 funturi de această apă s-au găsit următoarele părţi alcătuitoare:

magnezie cu acrime de sare	— 17,500
natron sulfat	— 170,000
sare natron muriat	— 76,000
var sulfat, ipsos	— 7,250
cridă, var carbonat	— 44,333
pămînt de crimine	— 5,000
	320,083 gramuri

S-au pierdut la lucrare 14,917 gramuri». Cercetările lui Zotta, Czihac şi a altor colaboratori care lucrau în cadrul Societăţii de Medici şi Naturalişti din Iaşi au condus la descoperirea şi valorificarea unor bogăţii ale solului şi subsolului, au stimulat observaţii preliminare în aprecierea potenţialului economic al ţării, au reprezentat adevărate pîrtii pentru drumul de viitor al chimiei româneşti.
Nu pot fi subapreciate aceste prime contribuţii la progresul de viitor al balneologiei în ţara noastră, la consolidarea chimiei analitice şi preparative. Am trecut foarte sumar în revistă, cîteva din căutările înaintaşilor noştri care au generat şi dinamizat eforturile pentru edificarea ştiinţei chimice româneşti. Sînt temeiuri ce motivează consolidarea ulterioară a puternice tradiţii ştiinţifice, care reluate cu sîrg de generaţiile ce au urmat, au îmbogăţit patrimoniul nostru naţional cu o ştiinţă nouă — chimia.

★

Colocviu cu tema:
Progrese recente în analiza chimică şi aplicaţiile sale industriale

Între 14 şi 17 noiembrie, sub auspiciile Societăţii de Chimie din Belgia, va avea loc un colocviu cu această temă, organizat cu prilejul aniversării a 75 ani de la fondarea Institutului de Chimie Meurice. Programul colocviului cuprinde următoarele comunicări principale: microanaliza organică, — potenţial, evoluţie şi perspectivă; analiza cantitativă a speciilor chimice cu scurtă durată de viaţă; spectrometria substanţelor biologice complexe; progrese recente în domeniul cromatografiei în straturi subţiri a substanţelor hidrosolubile; aspecte ale chimiei electroanalitice, automatizarea în domeniul analizelor, invenţii, inovaţii etc.

CĂRŢI NOI DESPRE CIBERNETICĂ

A. G. IVAHNENKO:

Sisteme cibernetice cu comandă combinată (Kiberneticeskie sistemî s kombirovanim upravleniem), Moscova, 1966, Izdatelstvo Tehnika, p. 512.

Automatizarea complexă a proceselor industriale şi în particular a celor chimice a dus la necesitatea dezvoltării unei discipline tehnice noi, denumite cibernetică, şi anume cibernetica tehnică, avîndu-se în vedere direcţiile de aplicare ale acesteia.
În cadrul acestei discipline se încadrează atît problemele legate de cunoaşterea modelului matematic al procesului automatizat complex, cît şi problemele de strategie privind conducerea lor optimală, efectuată cu dispozitive specializate de calcul sau cu calculatoare electronice universale.
În acest sens, lucrarea profesorului A. G. Ivahnenko, cunoscut pentru lucrările sale din domeniul ciberneticii, constituie o lucrare monografică utilă şi concepută pe baza noţiunilor moderne dezvoltate în acest domeniu.
În lucrare se tratează principiile de alcătuire şi realizare practică a schemelor de reglare automată convenţionale, dar optime din punctul de vedere al unui anumit indice de calitate, sistemele cibernetice extremale, precum şi cele cu instruire.
În totalitate, lucrarea conţine 9 capitole.
Capitolul 1 tratează unele probleme teoretice fundamentale cu privire la reglarea automată atît într-o singură buclă, cît şi în bucle multiple. În acelaşi capitol se discută şi modul de acordare optimă a parametrilor regulatoarelor convenţionale, pe baza teoriei invarianţei.
În *capitolul* 2 se tratează sistemele cibernetice extremale: modul de alcătuire, tactica de funcţionare, performanţele realizate.
Următoarele două capitole conţin probleme legate de identificarea proceselor industriale, care fac obiectul automatizării complexe, şi anume determinarea modelului matematic respectiv, cu ajutorul metodelor statistice.
În capitolele 5 şi 6 se tratează algoritmele privind conducerea optimală (extremală) a proceselor, iar în capitolele 7 şi 8 se expun principiile de construcţie şi utilizare a dispozitivelor de automatizare complexă, funcţionînd pe baza conceptelor expuse în capitolele anterioare.
Ultimul capitol al lucrării este dedicat studiului proceselor cu autoinstruire şi al conducerii acestora.
În ansamblu, lucrarea lui A. G. Ivahnenko constituie o prezentare modernă a unora dintre problemele strîns legate de introducerea calculatoarelor electronice pentru conducerea proceselor industriale. Modul de tratare este succint, dar clar. Lucrarea este valoroasă pentru rezolvarea în viitor a problemelor de automatizare complexă a industriei, în particular a proceselor legate de industria chimică,

NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

O NOUĂ TEHNOLOGIE DE EXTRAGERE A INDIULUI s-a pus la punct în urma cercetărilor la Combinatul metalurgic « Albert Funk » din R.D.G.

Această tehnologie urmează să fie aplicată în R.D.G. la Freiberg unde concentratele de zinc conțin indiu în proporție relativ mare (500 g/t).

În scopul construirii unei instalații industriale s-au experimentat două procedee și anume:

— Îmbogățirea cu indiu a prafurilor volatile provenite de la cuptoarele Wälz și procedeul de klinkerizare.

— Dizolvarea și extracția indiului cu acid sulfuric.

Concentratul de zinc cu conținut în indiu este prăjit în pat fluidizat, cu producere concomitentă de SO_2 pentru fabricarea acidului sulfuric iar materialul prăjit trece la o leșiere neutră. Reziduul care după leșiere conține 0,1 % In trece la cuptoare Wälz și în continuare la klinkerizare.

Praful volatil de la klinkerizare conține circa 0,4% In și este tratat în continuare într-un cuptor rotativ scurt de topire din care rezultă plumb brut cu circa 0,2% In și un oxid secundar cu 0,5—1,5% In.

S-a studiat volatilizarea selectivă a indiului la diverse temperaturi, compoziții și durate ale șarjei. S-a constatat că cele mai bune condiții de volatilizare se obțin la 950—1 000°C, șarja fiind prelucrată timp de 3 ore cu un adaos de 10—15% cărbune.

În tabelul următor se arată comparativ compoziția prafurilor volatile din materia primă și a celor obținute după volatilizare selectivă sau topire în cuptor rotativ scurt.

	Praf volatil de la klinkerizare, %	Praf volatil bogat în In — Cd după volatilizare selectivă, %	Oxid secundar, %
In	0,7	5—15	aprox. 1,5
Cd	2,85	23—35	aprox. 6,5
Zn	36,80	5— 8	aprox. 33,0
Pb	30,60	aprox. 8	aprox. 25,0
As	4,06	aprox. 8	aprox. 3,5
Cl	1,19	aprox. 10	aprox. 4,0

Leșierea acestor prafuri bogate în indiu duce la soluții cu circa 20 g/l care se pretează unei extracții economice a hidroxidului de indiu. Randamentele de extracție a indiului și cadmiului în prafuri este în jur de 90%.

Leșierea se face într-o primă etapă cu acid sulfuric, soluția după filtrare trecînd la precipitarea As și Cd. Reziduul este reluat cu acid clorhidric și obținîndu-se un reziduu care trece la cuptorul rotativ scurt și un filtrat din care se precipită selectiv, într-o primă treaptă, arsenații. Filtratul este tratat în continuare cu sodă calcinată precipitîndu-se arsenatul de indiu iar filtratul care se obține trece la precipitarea As, Ge și Cd. În final din ultimul precipitat se extrage cu NaOH, hidroxidul de indiu brut.

În cel de-al doilea procedeu, cel de dizolvare a indiului cu soluții diluate de H_2SO_4, leșierea prealabilă elimină cea mai mare parte din zinc, cadmiu și arsen astfel încît reziduul îmbogățit în indiu este mai pur și în felul acesta este posibilă prelucrarea unor prafuri volatile relativ sărace în acest metal.

NOI PROCEDEE S-AU INTRODUS PE SCARĂ INDUSTRIALĂ PENTRU FABRICAREA BERILIULUI ȘI A ALIAJELOR PE BAZĂ DE BERILIU. Importanța mare a beriliului și a aliajelor pe bază de Be se datorește utilizării sale în construcția navelor cosmice, proprietățile sale fizice fiind foarte avantajoase (rezistență și modul de elasticitate ridicate și o greutate specifică foarte redusă — 1,92 g/cm³).

Procedeele de extracție metalurgică decurg după următoarea schemă:

1. Tratamentul de activare a minereului de beriliu.
2. Extracția apoasă a compușilor de beriliu.
3. Transformarea în hidroxid de beriliu.
4. Transformarea hidroxidului în halogenură sau oxid.
5. Reducerea termică sau electrolitică a halogenurii sau oxidului la metal sau oxid.

Deoarece reducerea oxidului decurge mai greu decît a halogenurii pe scară industrială se folosește procedeul de reducere a fluorurii cu magneziu sau cu sodiu, potasiu, cesiu și calciu.

Reducerea electrolitică se face în băi de cloruri alcaline, folosite drept fondant, electrolitul cel mai uzual fiind clorura de beriliu. Se utilizează anozi de grafit în creuzet metalic, care joacă și rol de catod, temperatura de lucru fiind 760—925°C iar baia de electroliză conținînd 13—15% $BeCl_2$ în fondant de NaCl — KCl.

Aliajele de beriliu au un conținut de peste 50% Be prin reducere termică sau electrolitică.

Pentru prepararea aliajului de beriliu-aluminiu se propun trei metode:

— Reducerea termică a fluorurii de beriliu cu aluminiu, randamentul obținut fiind numai de 50—60%.

— Dizolvarea anodică a unui aliaj inferior de beriliu, urmată de depunerea beriliului pe un catod lichid de aluminiu la 1 100—1 300°C.

— Electroliza unui amestec de clorură de beriliu și aluminiu dizolvat în cloruri alcaline cu depunerea simultană a celor două metale.

Costurile comparative estimate pentru o instalație cu o capacitate de 1 t/zi aliaje Al-Be sînt următoarele:

	Investiții, Rbl	Costuri de producție pe zi, Rbl
Procedeul de reducere termică	1 600 000	53 405
Procedeul cu catod lichid	1 800 000	47 283
Procedeul cu depunere simultană	2 200 000	230 495

ȘASE MARI PRODUCĂTORI DE ANILINĂ ȘI TOLUILENAMINE AU TRECUT LA APLICAREA PE SCARĂ MARE A PROCEDEULUI DE REDUCERE CATALITICĂ A NITRODERIVAȚILOR RESPECTIVI CU HIDROGEN. Se folosesc reactoare cu pat fix sau pat fluidizat, în primul caz catalizatorul fiind sulfura de nichel depusă pe alumină iar în cel de-al doilea azotații de cupru și amoniu absorbiți pe hidrosilicagel.

Cele mai mari capacități de producție sînt de circa 50 000 t/an dar în prezent se prevăd creșteri de capacitate de peste 60 000—70 000 t/an.

Datorită acestor măsuri, prețul de vînzare a anilinei a scăzut de la 20 cenți/pound cît era în 1956 la 14 cenți/pound în 1966. Toluilenaminele se vor utiliza pe scară din ce în ce mai mare la fabricarea izocianaților iar anilina se va folosi în special în auxiliarii pentru cauciuc, circa 60% coloranți și intermediari circa 15%, produse farmaceutice și mase plastice 12%.

INDUSTRIA CEHOSLOVACĂ DE MEDICAMENTE A PUS LA PUNCT O SERIE DE NOI MEDICAMENTE DIN GRUPA PRODUSELOR ANTICANCEROASE. Este vorba de produsul CYTOGRAN care este un derivat de mercaptopurină, bine tolerat, cu o toxicitate redusă, iar al doilea produs — THYMINALALKYLAMIN — este un derivat azotat al iperitei folosit la tratamentul carcinoamelor organelor genitale. Din grupa preparatelor cu acțiune antiinflamatorie și antireumatică, cercetările întreprinse au permis realizarea produsului KATAZON derivat din grupa difenildioxipirazolidinelor care în comparație cu alte medicamente din această grupă se caracterizează printr-o bună toleranță, fiind în același timp foarte eficace.

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Diagrame entalpie-concentraţie pentru sisteme alcool-hidrocarbură aromatică. Deşi sistemele binare alcool-hidrocarbură aromatică sînt frecvent întîlnite în industrie, literatura de specialitate cuprinde numai puţine date cu privire la aceste sisteme, cu excepţia sistemului metanol-benzen. Ca urmare s-au calculat date de entalpie-concentraţie pentru 15 sisteme binare alcătuite din alcool (metanol, etanol, izopropanol, *n*-propanol şi *n*-butanol) şi hidrocarbură aromatică (benzen, toluen şi etilbenzen), la diferite temperaturi. Aceste date sînt prezentate sub formă de diagrame.

Reddy, C. C. şi Murti, P. S., Brit. Chem. Eng., **12**, nr. 8, aug. 1967, p. 1 231–1 235.

Legea stărilor corespondente în forma ei cea mai generală. Se arată că orice funcţie de potenţial intermolecular poate fi pusă într-o formă adimensională utilizînd: un parametru energetic e_o, un parametru de lungime r_o, unii parametri adimensionali funcţie de forma funcţiei şi parametri adimensionali electrostatici $\mu^2/e_o r_o^3$, $Q^2/e_o r_o^5$ ... (unde μ, Q sînt momentul de dipol, cuadrupol ...).
Metoda se bazează pe tehnica analizei dimensionale. Procedeul este utilizat pentru a deduce o formă foarte generală a legii stărilor corespondente.

Hakala, R. W., J. Phys. Chem., **71**, nr. 6, mai 1967, p. 1 880–1 890.

Determinarea afinităţilor relative faţă de electron la unii acceptori de tip π. Se expun pe scurt metodele utilizate pentru determinarea proprietăţilor acceptoare de electroni ale acceptorilor de tip π în complecşii moleculari. Aceste metode se bazează pe compararea energiilor de transfer de sarcină sau a constantelor de formare ale complecşilor moleculari formaţi de mai mulţi acceptori şi acelaşi donor. Aceste metode au dezavantajul că afinităţile astfel determinate depind de donorul utilizat şi de dizolvantul folosit. Se propune o nouă metodă pentru determinarea afinităţilor faţă de electroni bazată pe utilizarea teoriei orbitalilor moleculari în aproximaţia Hückel. Metoda are avantajul că afinităţile rezultă prin medierea statistică a energiilor de transfer de sarcină ale acceptorului cu diverşi donori.

Berger, S. A., Spectrochim. Acta, **23** A, nr. 7, iul. 1967, p. 2 213–2 216.

Asupra utilizării teoriei perturbaţiilor la calculul frecvenţelor de vibraţie ale moleculelor poliatomice

Griboev, L. A., Optika i Spectroskop., **22**, nr. 6, iun. 1967, p. 976–979.

Autoasocierea şi hidratarea fenolului în dizolvanţi organici. II. Din datele de partiţie pentru sistemele 1, 2-dicloretan, respectiv 1, 1, 2,2-tetracloretan sau benzen şi fenol-apă, precum şi din măsurători de solubilitate a apei în soluţiile de fenol în dizolvanţii de mai sus se deduce că speciile solvite prezente sînt agregatele ciclice F_3, F_2A, FA_2 şi A_3 (F şi A fiind fenolul şi apa monomeră). Se calculează constantele de echilibru pentru formarea acestor complecşi şi factorii de stabilitate, calculaţi din constantele de asociere.

Johnson, J. R., Christian, S. D. şi Affsprung, H. E., J. Chem. Soc., A, nr. 5, mai 1967, p. 764–768.

Proprietăţile coloidale şi de suprafaţă ale argilelor. Se analizează datele recente cu privire la structura caolinitei, a montmorilonitei, a poligorschitei, a sepiolitei, precum şi proprietăţile acestora din punct de vedere al schimbului de ioni. Sînt descrise proprietăţile de suprafaţă ale argilelor, fenomenele de penetraţie ale ionilor şi moleculelor printre straturile lamelare de argilă, precum şi procedeele de intensificare a procesului de sorbţie interlamelară. În final sînt indicate domeniile noi de cercetare care trebuie parcurse pentru a lămuri multe din proprietăţile de suprafaţă ale argilelor larg aplicate în industrie pe bază de date empirice.

Chambers, G. P. C., Chem. Ind. (London), nr. 24, 17 iun. 1967, p. 982–988.

Cercetarea gradului de perfecţiune a structurii cristaline prin metoda cîntăririi hidrostatice

Epancinţev, O. G. şi Cisteacov, I. D., Zavods. Lab. **33**, nr. 5, mai 1967, p. 569–574.

Echilibrul izomerilor derivaţilor halogenaţi ai alcanilor şi regula lui Markovnikov. Pe baza calculelor termodinamice se arată că pînă la circa 400°K, atît adiţia Markovnikov cît şi cea anti-Markovnikov a acizilor clorhidric, bromhidric şi iodhidric la olefine în fază de vapori sînt posibile, adiţia conform regulii fiind mai probabilă. Se calculează efectul termic şi variaţia entropiei pentru echilibrul $C_3H_7X\text{-}1 \rightleftarrows C_3H_7X\text{-}2$, precum şi compoziţia izomerică între 300 şi 500°K. Conţinutul în izomer 1 creşte pentru substituenţii halogenaţi după cum urmează: pentru clor, de la 2 la 15%, pentru brom de la 4 la 22%, iar pentru iod, de la 10 la 33%.

Andreevski, D. N., J. Fiz. Him., **41**, nr. 5, mai 1967, p. 980–982.

Viscozitatea newtoniană a soluţiilor concentrate de polimeri

Tager, A. A. şi Dreval, V. E., Usp. Him., **36**, nr. 5, mai 1967, p. 888–910.

CINETICĂ

Oxipropilarea glicerinei. Un studiu al variabilelor. 5. A fost studiată reacţia, catalizată prin baze, între propilenoxid şi glicerină, urmărindu-se influenţa concentraţiei soluţiei de hidroxid de potasiu (0,22–2,3% masice), a temperaturii (220–270°F) şi a agitării (50–200 rot/min) asupra procesului. S-a constatat că viteza de reacţie este influenţată de toţi aceşti trei parametri, în special de concentraţia soluţiei de hidroxid de potasiu.

Yost, C. W., Planj, C. A. şi Gerhard, E. R., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **6**, nr. 2, iun. 1967, p. 113–115.

Cinetica hidrolizei clorurii de benzil. Prin hidroliza clorurii de benzil în recipient prevăzut cu agitator rezultă alcoolul benzilic, un important intermediar pentru industria medicamentelor, a lacurilor, a parfumurilor etc. Pe o instalaţie semiindustrială a fost studiată cinetica acestui proces, respectiv influenţa tipului de agitator, a turaţiei agitatorului, a temperaturii şi a concentraţiei soluţiei de sodă asupra vitezei reacţiei de hidroliză. Sînt date relaţiile cinetice pentru produsele de reacţie (alcool benzilic şi eter dibenzilic), cum şi relaţia pentru constanta de viteză a reacţiei principale, valabilă pentru condiţiile stabilite a fi optime, anume un agitator cu turbină avînd turaţia 180 rot./min, concentraţia soluţiei de sodă de 0,05–0,18% şi temperaturi de 84–102°C.

Busse, R., Wirth, H. şi Flock, W., Chem. Tech. (Berlin), **19**, nr. 7, iul. 1967, p. 414–418.

Reacţia de adiţie termică a bromului la etilenă, în fază gazoasă. II. Viteza de reacţie. La reacţia de adiţie a bromului la etilenă, mecanismul atribuit în mod curent (reacţie bimoleculară cu participarea unui produs intermediar) nefiind concludent, s-a studiat pe cale experimentală influenţa concentraţiei reactanţilor şi a produselor de reacţie, cum şi a unor gaze indiferente, asupra vitezei de reacţie. Rezultatele obţinute sugerează concluzia că reacţia este un proces înlănţuit în care etapa de iniţiere a reacţiei înlănţuite este catalizată de produsul final.

Bérces, T. şi Szabó, Z., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **52** (4), 1967, p. 405–422.

Cinetica bromurii benzenului în apă

Berliner, E., Gaskin, F., J. Org. Chem., **32**, nr. 5, mai 1967, p. 1660–1661.

Cinetica reacţiei de obţinere a clorurii de vinil din dicloretan. S-a cercetat influenţa vitezei de alimentare a catalizatorului (cărbune activ impregnat cu clorură de bariu) şi a temperaturii asupra gradului de transformare a

dicloretanului în clorură de vinil şi acid clorhidric. Reacţia este de ordinul unu faţă de concentraţia dicloretanului pe suprafaţa catalizatorului. Au fost determinate constantele vitezei de reacţie şi constantele de echilibru ale adsorbţiei la temperaturi de 300, 350 şi 400°C.

Zielenski, K., Sztafrowski, P. şi Grabowski, B., Przemysl Chem., **46**, nr. 5, mai 1967, p. 267–269.

Cinetica izomerizării *m*-xilenului pe catalizatori de silicat de aluminiu. Folosind catalizator cu 84% SiO_2, 11,8% Al_2O_2, 0,18% Fe_2O_3, CaO 0,80% şi urme de MgO, cu 288 m^2/g şi pori 0,432 cm^3/g, se studiază izomerizarea *m*-xilenului la *p*- şi o-xilen în domeniul 288–512°C. Se determină dependenţa de temperatură a transformării *m*-xilenului, a raporturilor concentraţiilor izomerilor şi a constantelor de viteză, găsindu-se energii de acţiune de 18–20 kcal pentru izomerizări şi cu 10 kcal pentru desproporţionări.

Patalah, L. S., Mamedaliev, G. M. şi Brodski, A. M. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **174**, nr. 1, mai 1967, p. 139–142.

Studiul cineticii descompunerii termice a carbonililor de crom şi mangan. Descompunerea termică a carbonililor metalici constituie una din tehnologiile moderne folosite pentru obţinerea unor metale în stare pură.
În vederea precizării tehnologiilor, s-au cercetat caracteristicile cinetice ale reacţiilor de descompunere termică a carbonilului de crom, $Cr(CO)_6$, şi a carbonilului de mangan, $Mn_2(CO)_{10}$. Ambele reacţii sînt de ordinul unu. Au fost calculate constantele vitezelor de reacţie şi energiile de activare.

Segal, L. D., Kricevskaia, O. D., Belozerski, N. A., Kolobova, N. E. şi Anisimov, K. N., J. Neorg. Him., **12**, nr. 5, mai 1967, p. 1118–1120.

Studiul cinetic al complecşilor carbonilici ai metalelor din grupa a VI-a. IV. Reacţiile de substituţie ale complecşilor o-fenantrolinici ai hexacarbonilului de crom

Robert, J., Angelici şi James, R., Graham. Inorg. Chem., **6**, nr. 5, mai 1967, p. 988–992, 23 ref.

Cercetări privind cinetica reacţiei siliconilor cu acidul clorhidric. S-a studiat cinetica reacţiei acidului clorhidric gazos cu siliconi purificaţi (99,85%) şi de mare puritate (99,9999%), utilizînd metoda cu circulaţie semistatică cu strat fluidizat. Viteza de reacţie s-a urmărit prin schimbările de presiune din sistem. Temperatura la care începe reacţia s-a stabilit pe probe comerciale, purificate şi de puritate înaltă. S-a constatat că reactivitatea siliconilor descreşte pe măsură ce puritatea creşte, datorită prezenţei impurităţilor care au o energie de activare mai mică.

Belij, P. A., Gorbunov, I. A., Fild, M. R., Golubtsov, A. S., Feldshtein, S. N. şi Trofimova, V. J., Collection Czechoslov. Chem. Commun., **32**, nr. 4, apr. 1967, p. 1359–1367.

Studii cinetice ale schimbului de hidrogen în dialchilaniline substituite. IV. Efecte izotopice şi mecanismul reacţiei

Campbell-Ling, A. şi Kendall, F. H., J. Chem. Soc., B, nr. 5, mai 1967, p. 445–449.

Aplicaţiile polarografiei la probleme de cinetică de reacţie

Masek, J., Allg. Prak. Chem., **18**, nr. 7, iul. 1967, p. 207–212.

Aparatură pentru cercetarea cineticii disociaţiilor termice şi pentru analiza termogravimetrică a corpurilor solide. Pentru cercetarea cineticii disociaţiilor termice şi pentru analize termogravimetrice a fost construită o aparatură a cărei funcţionare se bazează pe măsurarea şi înregistrarea continuă a pierderilor de masă (ΔG), a temperaturii (T) şi a diferenţelor de temperatură (ΔT) între proba cercetată şi proba etalon. Noua aparatură permite măsurarea automatizată şi precisă a vitezei disociaţiilor termice, precum şi efectuarea analizelor termogravimetrice. Se dau schemele de principiu.

Banel, S., Pysiak, J. şi Stanicki, T. J., Przemysl Chem., **46**, nr. 5, mai 1967, p. 277–280.

Hidrogenarea catalitică a butironitrilului. A fost cercetată acţiunea catalitică a nichelului, cobaltului, platinei, paladiului, rodiului şi ruteniului la hidrogenarea butironitrilului la amine (butilamină, dibutilamină şi tributilamină). Ca dizolvant s-a folosit metanol sau apă. S-a determinat influenţa unor adaosuri de substanţe alcaline. Se discută mecanismul reacţiei, cum şi influenţa adaosurilo alcaline asupra distribuţiei produselor de reacţie.

Greenfield, H., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **6**, nr. 2, iun. 1967, p. 141–143.

Dehidrociclizarea catalitică a *n*-hexanului pe catalizator de platină pe aluminiu în regim pulsatoriu. Folosind drept catalizatori platina (1%) pe γ-alumină, se studiază dehidrociclizarea *n*-hexanului în regim pulsatoriu, la 380–540°C. Formarea de benzen începe la 430°C iar produsul de reacţie conţine, funcţie de temperatură, 1,2–6,4% metan, 2,3–6% etan, 4,2–10,1% propan, 0,6–3,1% izobutan, 2,7–5,8% *n*-butan, 0,6–2,6% izopentan, 1,3–3,4% *n*-pentan, 1,3–2,4% neohexan, 5,7–14,4% 2-metilpentan, 4,3–10,5% 3-metilpentan, urme de 1-hexenă şi *trans*-2-hexenă, 6,3–10,7% metilciclopentan, 3,9–4,1% *cis*-2-hexenă, 2,1–2,4% 1-metilciclopentenă, 0,9–1,4% metilciclopentadienă şi 2,0–29,5% benzen. În condiţiile reacţiei metilciclopentanul suferă hidrogenoliză, dehidrogenare şi o dehidroizomerizare cu formare de pînă la 20% benzen.

Fomicev, I. V., Gostunskaia, I. V. şi Kazanski, Av. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 5, mai 1967, p. 1121–1126.

Caracterizarea gelurilor de hidroxid de aluminiu prin adsorbţia azotului

Bye, G. C., Robinson, J. B. şi Sing, K. S. W., J. Appl. Chem. **17**,, nr. 5, mai 1967, p. 138–142.

PROCESE ŞI APARATE

Proiectarea optimă a unui reactor pentru sinteza amoniacului. A fost elaborată o metodă pentru proiectarea optimă a părţii interioare a unui rector nou pentru sinteza amoniacului, care funcţionează în condiţiile de lucru date. Sînt indicate detaliat programul pentru calculatorul numeric şi concluziile derivate pe baza calculelor respective.

Pallai, I. M., Almasy, G. A. şi Jedlovszky, P., Brit. Chem, Eng., **12**, nr. 8, aug. 1967, p. 1 219–1 222.

Determinarea caracteristicilor dinamice ale unui reactor pentru sinteza alcoolului etilic. În scopul determinării regimului optim de funcţionare al reactorului, se studiază două metode pentru determinarea caracteristicilor dinamice: metoda răspunsurilor indiciale şi metoda statistică pe baza determinării funcţiilor de corelaţie. Reactorul se caracterizează prin următorii parametri:

– parametrii de intrare: debitul de acid sulfuric, debitul de apă de răcire şi debitul de produs extras;

– parametrii de ieşire: temperatura în zona principală de reacţie, presiunea în zona principală de reacţie şi densitatea produsului în această zonă;

– parametrii perturbatori: debitul de materie primă de alimentare, temperatura şi concentraţia acesteia.

O primă modalitate de determinare a funcţiilor de transfer ale reactorului pe aceste canale constă în ridicarea experimentală a răspunsurilor indiciale, obţinute în urma aplicării unor variaţii în treaptă ale mărimilor de intrare şi în aproximarea acestor răspunsuri prin metoda suprafeţelor. Rezultatele aplicării acestei metode duc la expresii ale unor funcţii de transfer de gradul al doilea la numitor, cu timp mort.
A doua metodă constă în determinarea funcţiilor de corelaţie ale mărimilor de proces, pe baza datelor normale de funcţionare ale instalaţiei tehnologice.
Se discută criteriile de alegere a perioadei de eşantionare, mărimile de proces fiind în final înregistrate la un interval de 5 min, timp de 48 de ore.
Datele astfel obţinute sînt prelucrate cu ajutorul unui calculator, obţinîndu-se funcţiile de corelaţie sub formă grafică.
Aproximarea acestor grafice prin expresii analitice şi utilizarea legăturilor între funcţiile de corelaţie şi cele de densitate spectrală permit să se determine în final expresiile funcţiilor de transfer ale reactorului pe canalele studiate.
Rezultatele obţinute pe cale statistică şi cele obţinute pe baza răspunsurilor indiciale sînt concordante.

Aliev, R. Avtomatika i Telemechanika, nr. 5, mai 1967, p. 153–159.

Stabilitatea reactoarelor tubulare. Pentru anumite condiţii, reactoarele chimice devin, fără influenţe externe, sisteme autonome, tinzînd să devină instabile; oscilaţiile respective care apar în aceste condiţii tind către un anumit ciclu limită. Pentru ca un reactor chimic să devină instabil sînt necesare două condiţii: reactorul să reprezinte o sursă de

energie, ceea ce se întîmplă în cazul reacţiilor exoterme, şi reactorul să posede, din punct de vedere funcţional, anumite căi de reacţii, care în anumite condiţii să devină căi de reacţie pozitivă, care să ducă la instabilitate.
Aceste condiţii generale sînt studiate pentru cazul reactoarelor tubulare cu viteză mare de reacţie, exoterme şi în fază gazoasă omogenă.
După ce se evidenţiază căile interioare de reacţie pentru un asemenea reactor, se formulează ecuaţiile dinamice generale ale acestuia pe baza ecuaţiilor instantanee de bilanţ de material şi de energie. Se obţine un sistem de ecuaţii diferenţiale cu derivate parţiale de ordinul al doilea, a cărui rezolvare se discută cu ajutorul funcţiei de undă. Pe această bază analitică se deduce ecuaţia caracteristică a reactorului considerat cu ajutorul căreia se formulează condiţiile de stabilitate pentru reactoarele tubulare, folosind conceptele teoriei liniare a stabilităţii.
Se menţionează şi unele domenii de aplicare posibile ale teoriei dezvoltate.

Gilles, E. D. Chem. Eng. Sci., 22, mai, 1967, p. 745–758.

Principii metodologice ale tipizării talerelor coloanelor. Utilizînd, ca exemplu, talere de barbotare standardizate, se indică principiile tipizării talerelor coloanelor datorită preponderenţei consideraţiilor metodologice asupra factorilor geometrici şi constructivi pentru distribuţia secţiunilor de scurgere, talerele tipizate avînd un domeniu de lucru mai larg. Reprezentarea grafică a debitelor de lichid şi de vapori a talerelor tipizate permite găsirea rapidă a principalelor dimensiuni ale talerelor de schimb.

Mittelstrass, M. şi Hoppe, W., Chem. Ing. Tech. 39, nr. 12, iul. 1967, p. 801–805.

Un model dinamic pentru sistemul «Linie pneumatică-ventil de reglare pneumatic». Pentru a se putea determina în mod sistematic şi ştiinţific tipul regulatorului pentru un anumit proces, ca şi valorile de acord ale parametrilor acestuia, este necesar să se cunoască atît caracteristicile dinamice ale procesului respectiv, cît şi ale echipamentului de automatizare, inclusiv ale ventilului de reglare şi ale liniei pneumatice de impuls.
Determinarea unui asemenea model matematic trebuie să se facă cu suficientă exactitate faţă de caracteristicile instalaţiei reale şi, în acelaşi timp, el trebuie să fie relativ simplu, pentru a permite efectuarea unor calcule inginereşti nu prea laborioase în scopul amintit.
Se prezintă un asemenea model care a fost obţinut prin compararea datelor obţinute prin măsurătorile efectuate pe un sistem fizic real cu rezultatele obţinute pe un model electronic, realizat cu un calculator analogic. Corectarea succesivă a modelului electronic, spre a reprezenta procesul cu precizia cerută, s-a făcut atît pe baza coincidenţei curbelor de răspuns la frecvenţă, cît şi pe baza coincidenţei curbelor de răspuns tranzitoriu. Această operaţie s-a efectuat în două etape, folosind metoda aproximaţiilor succesive.

Heck, G. Regelungstechnik, 15, nr. 5, mai 1967, p. 194–198.

Utilizarea ultrasunetelor pentru separarea materialelor fin dispersate. Utilizarea ultrasunetelor pentru obţinerea unor concentrate de materiale dispersate prezintă importanţă însemnată faţă de alte metode cum sînt cernerea, şlemuirea etc., în special în cazul studierii rocilor sărace în componentul care prezintă interes. Prin utilizarea ultrasunetelor a fost obţinută o fracţiune fină de 2–10 ori mai concentrată în uraniu sau fier. Durata cea mai utilă de tratare cu ultrasunete a rocii care conţine substanţe minerale fin dispersate este de 5–10 minute. Aceste rezultate au fost obţinute într-o instalaţie cu funcţionare periodică cu folosirea unui generator de vibraţii ultrasonore UZG-10 M.

Akopova, K. S. şi Kaşirţeva, M. F., Razvedka i Ohrana Nedr., 33, nr. 5, mai 1967, p. 17–21.

Viteza relativă a bulelor de gaze în tuburi orizontale. Cu o tehnică experimentală precisă s-au efectuat determinări de viteza unor bule izolate de gaze în conducte de diferite diametre şi la diferite debite de lichid. Pentru a se putea urmări şi influenţa viscozităţii şi a tensiunii interfaciale a lichidului s-a lucrat cu apă, benzină şi glicerină. S-a constatat că viteza relativă a bulelor de gaze în flux bifazic orizontal este funcţie de viteza lichidului, diametrul tubului şi proprietăţile fizice ale lichidului, influenţă marcantă asupra vitezei avînd în special viscozitatea lichidului.
Pentru valori ale vitezei suficient de mari, rezultatele experimentale sînt corelate de o ecuaţie care se bazează pe gradientul longitudinal de presiune.

Marrucci, G., Ing. Chim. Ital., 3, nr. 6, iun. 1967, p. 117–122.

Dinamica adsorbţiei şi desorbţiei continue în pat fluidizat în cazul unei izoterme neliniare. După cum s-a constatat, calculul concentraţiei impurităţilor în faza gazoasă şi solidă în cazul adsorbţiei şi desorbţiei continue pentru aparate de adsorbţie cu una sau mai multe trepte se poate efectua cu ajutorul ecuaţiilor bilanţului termic şi de materiale. Pentru rezolvarea problemei adsorbţiei şi desorbţiei continue în pat fluidizat în cazul unei izoterme neliniare a adsorbţiei s-a utilizat metoda coborîrii celei mai abrupte. Rezultatele calculului teoretic au fost comparate cu cele experimentale la adsorbţia metanului în aparate de adsorbţie cu una sau mai multe trepte.

Todes, O. M. şi Lezin, Iu. S., Him. Tehnol. Topliv i Masel, 12,, nr. 5, mai 1967, p. 23–27.

Coeficienţii schimbului de masă în sistemele cu pat fluidizat. La adsorbţia oxizilor de azot cu silicagel ASM (pori de 9,7 Å) o dată cu creşterea saturării relative se produce o reducere rapidă a coeficientului de schimb de masă care este condiţionată de mărirea rezistenţei la difuzie a produsului adsorbit în porii adsorbentului. Prelucrarea pe cale criterială a datelor experimentale ţinînd seama de coeficientul schimbului de masă prin pelicula de gaz care înconjoară particula poroasă permite să se generalizeze cercetările privitoare la adsorbţia, dizolvarea, sublimarea şi uscarea în sistemele cu pat fluidizat, precum şi rezultatele experienţelor de transfer de masă de la picături şi particule separate.

Fridland, M. I. Him. i Tehnol. Topliv i Masel. 12, nr. 5, mai 1967, p. 7–12.

Polarografia, mijloc pentru studiul mişcării lichidelor. Polarografia ca un simplu model pentru transferul de masă prin difuzie, poate fi un mijloc sensibil şi reproductibil pentru studiul transferului de masă prin convecţie într-un domeniu larg de viteze.

Lebouché, M. şi Cognet, G., Chim. Ind. (Paris), Génie Chim., 97, nr. 12, iun. 1967, p. 2002–2009.

Mişcarea lichidului şi transferul de căldură în autoclavele oscilante (autoclave-leagăn). Se dau rezultatele lucrărilor experimentate referitor la deplasarea lichidului şi la transferul căldurii în autoclave-leagăn. Din punct de vedere hidrodinamic au putut fi determinate patru domenii în care au loc modificări esenţiale ale regimului hidrodinamic. S-au determinat de asemenea parametrii transferului de căldură, trasîndu-se diagramele corespunzătoare.

Švanda, J., Chem. Prûmysl, 17 (42), nr. 5, mai 1967, p. 247–249,

Tratarea matematică a reactorului cu strat fix eterogen. Se prezintă o descriere matematică a reactorului cu strat fix, în care reacţiile eterogene între un gaz şi un solid au loc conform ecuaţiei $r = Kpy^{1}/_{3}(1\text{-}x)^{8}/_{3}$, unde r, viteza de reacţie, este o funcţie dependentă de presiunea parţială a componentului gazos şi de gradul de conversie a fazei solide x; K este o constantă ce depinde de compoziţia fazei gazoase. Discutarea matematică a acestei probleme conduce la stabilirea unei ecuaţii diferenţiale, care poate fi aplicată în aceeaşi măsură atît la evaluarea datelor experimentale cît şi la proiectarea raţională a reactoarelor industriale.

Erdos, E., Collection Czechoslov. Chem. Commun., 32, nr. 5, mai 1967. p. 1653–1664.

Metode de încercare şi de calcul dimensional ale organelor de maşini confecţionate din materiale plastice. Se descriu metodele de încercări fizice şi metodele de calcul de rezistenţă pentru organele de maşini confecţionate din materiale plastice indicîndu-se modul de adaptare a relaţiilor de calcul de rezistenţă aplicate în cazul metalelor, la materialele plastice în funcţie de proprietăţile acestora. Relaţiile de calcul propuse sînt exemplificate prin aplicarea lor la dimensionarea

unor roți dințate pentru angrenaje, la dimensionarea unor turbine de ventilatoare și a unor lagăre de glisare confecționate din poliamide.

Hachmann, H., Kunststoffe, **57**, nr. 6, iun. 1967, p. 491–495.

Utilizarea rațională a principiului de ciclonare în cuptoarele de topire

Klincinicov, A. D. și Emelianov, V. A., Țvetn. Metalli, **40**, nr. 5, mai 1967, p. 45–49.

COROZIUNE ȘI PROTECȚIA SUPRAFEȚELOR

Influența concentrației acidului clorhidric asupra coroziunii oțelului. S-a constatat că influența concentrației acidului clorhidric asupra vitezei dizolvării oțelului cu conținut redus de carbon la temperatură constantă, inclusiv la temperaturi ridicate, depinde de durata procesului de coroziune și volumul acidului care trece pe unitatea de suprafață a metalului. În cazul unei durate scurte a procesului de coroziune și la un volum relativ mare de acid creșterea este exponențială. O dată cu mărirea duratei procesului de coroziune și cu reducerea volumului de acid, viteza coroziunii în acid cu concentrație de 35–37% devine mai mică decît în acid mai puțin concentrat (30–33%). Aceasta este în legătură cu formarea unei pelicule protectoare de sare pe suprafața oțelului supus coroziunii. S-a constatat că pelicula protectoare constă din clorură de fier bivalent tetrahidratată.

Cisteakov, V. M., Kupreev, P. V., Kondar, F. A. și Smirnova, I. A., J. Prikl. Him., **40**, nr. 5, mai 1967, p. 1141–1143.

Coroziunea aluminiului – 1100 în apă la temperaturi cuprinse între 50 și 95°C

Draley, J. E., Shiro Mori și Loess, R. E., J. Electrochem. Soc., **114**, nr. 4, apr. 1967, p. 353–354.

CHIMIA ANORGANICĂ

Cristalizarea în sistemului $CuSO_4$-$NiSO_4$-H_2O. În vederea stabilirii condițiilor optime de recuperare a nichelului din soluțiile provenite din celulele de rafinare electrolitică a cuprului, s-au studiat izotermele de solubilitate în sistemul $CuSO_4$-$NiSO_4$-H_2O, la temperaturi cuprinse între 20 și 100°C. Pe baza diagramelor ternare trasate se poate asigura obținerea sulfatului de cupru cu un conținut mai mic de 0,5% Ni și a sulfatului de nichel cu un conținut mai mic de 2% Cu.

Hanus, D., Bonarek, E. și Krynicki, J., Rudy Metale Niezelazne, **12**, nr. 5, mai 1967, p. 244–247.

Obținerea fosfitului de nichel. Studiind influența temperaturii și a concentrației soluțiilor inițiale în sistemul $NiHPO_3$-$Ni(ClO_4)_2$-H_2O s-au stabilit condițiile optime pentru sinteza fosfitului de nichel, stabilindu-se totodată concentrațiile molare optime corespunzătoare pentru diferite temperaturi de lucru. Singurul fosfit de nichel hidratat este compusul (necunoscut pînă în prezent) cu formula $NiHPO_3.4H_2O$.

Ebert, M., Čipera, J. și Eysseltova, J., Chem. Průmysl. **17 (42)**, nr. 5, mai 1967, p. 238–242.

Hidroxidul de fier greu, α-FeOOD. A fost pusă la punct metoda de obținere a hidroxidului de fier greu, α-FeOOD, prin conversia $Fe(OD)_3 \rightarrow$ α- FeOOD. Noul produs, cu structura cristalină analogă goethitului, s-a studiat roentgenografic, termogravimetric, termodiferențial și cu ajutorul microscopului electronic. Pe curba termodiferențială de deshidratare endotermică, maximul pentru α-FeOOD este situat cu 10°C mai sus decît pentru α-FeOOH, în timp ce maximul exotermic, datorită cristalizării Fe_2O_3, este situat cu 5°C mai jos.

Wolski, W., Burewicz, A. și Skrzypczak, J., Z. Alg. Anorg. Chem., **35**, nr. 12, apr. 1967, p. 63–67.

Extracția seleniului cu clorura de benzildimetil-octadecilamoniu. S-a stabilit că creșterea concentrației ionilor de clor în soluție ridică randamentul de extracție a seleniului cu clorura de benzildimetiloctadecilamoniu. Cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul prezenței simultane în soluție a clorurii de calciu și a acidului clorhidric. Extracția seleniului a scăzut în cazul folosirii unor dizolvanți care formează complecși stabili cu agentul de extracție (alcoolul, acizii grași). Folosind soluții de HCl 5n și un raport apă : fază organică de 1 : 4, după șase extracții succesive se atinge un randament de extracție al seleniului de 99%.

Borbat, V. F. și Bugaeva, A. V., J. Neorg. Him., **12**, nr. 5, mai 1967, p. 1293–1295.

Influența sărurilor alcaline neutre asupra precipitării sării bazice de cadmiu

Denk, G. și Astler, H., Z. Anorg. Allg. Chem., **351**, nr. 1–2, apr, 1967, p. 28–36.

Sinteza hexahidroaluminatului de sodiu, Na_3AlH_6

Zaharkin, L. I., Gavrilenko, V. V., Antipin, L. M. și Strucicov, I. T., J. Neorg. Him., **12**, nr. 5, mai 1967, p. 1148–1151.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Obținerea clorului prin oxidarea catalitică a acidului clorhidric. Se descrie un procedeu de oxidare catalitică, în pat fluidizat, a acidului clorhidric. Catalizatorul este format dintr-un amestec de clorură de cupru și de cloruri de alte metale, pe un suport de silice. Temperatura optimă este 365°C.
Sînt indicate etapele de dezvoltare ale procedeului și discutate unele aspecte practice și considerații economice legate de acesta. Procedeul, elaborat recent, urmează să fie aplicat în două instalații industriale în curs de construcție.

Beretta, G., Chim. Ind. (Milano), **49**, nr. 7, iul. 1967, p. 736–741.

Electroliza acidului clorhidric. După ce este prezentată o trecere în revistă a dezvoltării electrolizei acidului clorhidric și a procedeelor cunoscute pentru recuperarea clorului, se indică rezultatele obținute în practică cu o instalație industrială pentru electroliza acidului clorhidric, cu o capacitate de 120 t clor pe zi. Instalația este destinată utilizării raționale a acidului clorhidric, care este obținut în cantitate mare ca produs secundar în numeroase procese secundare de clorurare.

Janson, H., Chem. Ing. Tech., **39**, nr. 12, iun. 1967, p. 729–734.

Formarea PtO_2 ca sursă de pierderi ale platinei în industria acidului azotic. Legarea platinei cu ajutorul oxidului de calciu în industria acidului azotic se bazează pe formarea unui compus nedescris în literatură, xCaO . $y$$PtO_2$, coeficienții x și y având probabil valoarea 1. Din experiențele efectuate a rezultat că pierderile de platină în industria acidului azotic au loc în urma volatilizării bioxidului de platină, PtO_2, și nu a platinei metalice cum s-a crezut pînă în prezent. Un rol esențial în acest proces îl are transformarea $Pt \rightleftarrows PtO_2$. Se dau roentgenogramele comparative pentru Pt, PtO_2 și xCaO . $y$$PtO_2$.

Sikora, H., Kubicko, J. și Blasiak, E., Przemysl Chem., **46**, nr. 5, mai 1967, p. 257–258.

Procedeul de îndepărtare a fosforului prin leșiere folosit la Grängesberg. Concentratele de magnetită cu un conținut de 0,01–0,9% P se prelucrează la Grängesberg (Suedia) prin leșiere cu soluții de acid azotic, care dizolvă apatita din concentrate. Consumul de acid azotic (calculat la concentrația de 99%) este de circa 23 kg/t concentrat; în urma leșierii conținutul de fosfor scade la circa 0,05%. Se dau schemele instalației de la Grängesberg.

Hohenstein, P., Erzmetall, **20**, nr. 5, mai 1967, p. 217–220.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Contribuții la studiul leșierii sub presiune a sulfurilor de cupru. S-a cercetat leșierea sub presiune în autoclavă a sulfurilor de cupru în următoarele condiții: temperatura 40–140°C; presiunea 1–20 at; concentrația inițială a H_2SO_4 0,255–0,815 mol/l; granulația 0,2–0,15 mm; concentrația inițială a Cu_2S 0,25–0,66 mol/l; viteza de agitare 460–1250 rot./minut; adaosul de ioni Fe^{2+} 0,00175–0,0176

mol/l. Pe baza experimentelor efectuate s-au trasat curbele corespunzătoare şi s-au stabilit ecuaţiile care exprimă cinetica procesului.

Dahms, J., Gerlach, J. şi Pawlek, F., Erzmetall, **20**, nr. 5, mai 1967, p. 203–208.

Extracţia anionilor metalici cloruraţi din soluţii apoase clorhidrice cu schimbători de ioni lichizi. În timpul extracţiei ionilor de Fe^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+} şi Cu^{2+} din soluţii clorhidrice apoase cu soluţii de cloruri de amoniu substituite sau cu aminohidrocloruri cu masă moleculară ridicată dizolvate în toluen, metalele trec sub formă de anioni $M^{3+}Cl_4^-$ sau $M^{2+}Cl_4^{2-}$ în faza organică. În modul acesta, pentru metalele arătate, extracţia lichid-lichid prezintă o metodă eficace de separare.

Brinkman, U. A. Th., De Vries, G. şi Van Dalen, E., Z. Anorg. Allg. Chem., **351**, nr. 1–2, apr. 1967, p. 73–80.

Extracţia cu dizolvant şi separarea galiului III, indiului III şi taliului III cu tributilfosfat. Se studiază extracţia Ga III, In III şi Tl III în soluţie clorhidrică cu ajutorul tributilfosfatului, funcţie de concentraţia acidului clorhidric iar pentru Tl III şi în mediu de acid azotic şi sulfuric, la *p*H=2-6. Extracţia creşte cu mărirea concentraţiei de acid şi devine cantitativă pentru Ga la HCl 2,0–6,0 m pentru In la HCl 6,1–8,1 m şi pentru Tl la HCl 1,0–6,0 m, extracţia Tl este maximă (84,5%) la 2,0 HNO_3 şi creşte cu concentraţia H_2SO_4. Se descrie efectul concentraţiei tributilfosfatului şi al prezenţei altor ioni. Se dă schema de separare cantitativă.

De, A. K. şi Sen, A. K., Talanta, **14**, nr. 6, iun. 1967, p. 629–635.

Progrese tehnice în construcţia cuptoarelor pentru distilarea zincului. Pe baza eficacităţii economice şi caracteristicilor tehnice, se prezintă o analiză comparativă a instalaţiilor moderne pentru distilarea zincului (cuptoare Overpelt, New-Jersey, Morgan, cuptoare de tip ciclon). Se dau schemele instalaţiilor şi caracteristicile lor funcţionale şi se trag concluzii asupra tendinţelor actuale pe plan mondial pe linia modernizării instalaţiilor de distilare a zincului.

Drzymala, Z., Rudy Metale Niezelazne, **12**, nr. 5, mai 1967, p. 233–239.

Viteza pierderilor de aluminiu în băile de criolită topită. Deoarece în obţinerea electrolitică a aluminiului din băi de criolită topită, un factor decisiv care influenţează pierderile de aluminiu îl constituie difuziunea prin convecţie, viteza pierderilor de aluminiu scade sub influenţa unor adaosuri care micşorează solubilitatea metalului. Astfel de adaosuri sînt MgF_2, AlF_3, LiF, de asemenea amestecurile de $MgF_2 . CaF_2$ şi NaCl. Cu creşterea temperaturii creşte şi viteza pierderilor. Energia de activare a vitezei pierderilor de aluminiu în topituri cu adaos de MgF_2 şi MgF_2 + LiF este de 52,8 kcal/mol, respectiv 35,3 kcal/mol.

Bersimenco, O. P. şi Vetnicov, M. M., Ţvetn. Metalli, **40**, nr. 5, mai 1967, p. 61–64.

Folosirea nămolului alb pentru desilicierea soluţiilor de aluminat

Avdeeva, T. I. şi Novolodskaia, A. A., Ţvetn. Metalli, **40**, nr. 5, mai 1967, p. 57–61.

SUBSTANŢE PURE — SEMICONDUCTOARE

O nouă metodă pentru creşterea monocristalelor de CuCl cu flux de cloruri. A fost pusă la punct o nouă metodă de creştere a monocristalelor de CuCl din topitură, sub un flux de $SrCl_2$ sau $BaCl_2$. În prezenţa unei cantităţi de flux de 2% mol, temperatura de topire a CuCl scade de la 422°C la 407°C, iar cristalele de Cu Cl obţinute sînt mari, prezintă o structură cristalină similară cu cea a blendei şi un efect electrooptic pronunţat. Viteza de creştere a monocristalelor este de circa 1 mm/oră.

Minoru, S., Rikizo, I., Yoshihiro, K. şi Takahiro, O. J. Electrochem. Soc., **114**, nr. 4, apr. 1967, p. 388–390.

Abateri de la stoechiometrie în compusul semiconductor Ga_2Te_3

Atroşcenko, L. V., Galcineţchi, L. P. şi Roşkin, V. M. Neorg. Materiali, **3**, nr. 5, mai 1967, p. 777–782.

SEMICONDUCTORI

Proprietăţile semiconductoare ale porfirinelor

Livşiţ, V. A. şi Blumenfeld, L. A., J. Strukt. Him., **8**, nr. 3, mai-iun. 1967, p. 435–439.

ELECTROCHIMIE

Cercetări asupra obţinerii pulberii de argint prin procedeul electrochimic. S-au stabilit experimental următoarele condiţii optime pentru obţinerea electrolitică a pulberii de argint cu un grad de dispersie ridicat: concentraţia azotatului de argint în soluţie 10–25 g/l; a azotatului de sodiu circa 40 g/l; a acidului azotic 3 g/l; densitatea de curent catodică, 10–50 A/dm²; temperatura, pînă la 20°C. Pulberile de argint obţinute pe cale electrolitică prezintă o structură microdendritică şi au o suprafaţă activă mai mare decît a pulberilor obţinute pe cale chimică.

Przyluski, J. şi Bielinski, J., Rudy Metale Niezelazne, **12**, nr. 5, mai 1967, p. 250–252.

ELECTROCHIMIE

Depunerea electrolitică a manganului din soluţii amoniacale. Prin măsurători directe s-a stabilit influenţa densităţii curentului, a valorii *p*H-ului soluţiei şi concentraţiei sulfatului de amoniu asupra valorii *p*H a stratului catodic în cazul depunerii electrolitice a manganului. Studierea influenţei concentraţiei manganului, amoniului, amoniacului şi a valorii *p*H-ului soluţiei în sistemul $MnSO_4$–$(NH_4)_2SO_4$–NH_4OH–H_2O asupra formării şi dizolvării oxidului de mangan hidratat, a arătat că la un raport al concentraţiei $\frac{NH_4^+}{1/2\ Mn^{2+}} \geqslant 2$ nu se formează oxidul de mangan hidratat. Rolul ionilor de amoniu în depunerea electrolitică a manganului se reduce la transformarea lor în hidroxid de amoniu şi reducerea disocierii acestuia din urmă. În acest mod se împiedică formarea de hidraţi în stratul catodic şi se ajunge la formarea de complecşi solubili de mangan care, probabil, se descarcă la catod.

Bondar, R. U., Gamali, I. V. şi Stender, V. V., J. Prikl. Him., **40**, nr. 5, mai 1967, p. 1025–1030.

Depunerea pe cale electrolitică a antimoniului din soluţii apoase

Stîrkas, A. D. şi Ostroumov, V. V., J. Prikl. Him., **40**, nr. 5, mai 1967, p. 1147–1149.

Potenţialele standard ale electrodului Cl_2/Cl^- la diferite temperaturi şi determinarea funcţiilor termodinamice corelate. În vederea precizării datelor incomplete din literatură s-au cercetat într-o celulă experimentală potenţialele standard ale electrodului Cl_2/Cl^- în intervalul de temperatură 25–80°C, cu o precizie de peste ± 0,5 mV şi s-au calculat funcţiile termodinamice ale relaţiilor:

$$Ag + 1/2\ Cl_2 = AgCl \text{ şi}$$
$$1/2\ H_2 + 1/2\ Cl_2 = H^+ + Cl^-$$

Valorile noi obţinute pentru entropiile la 25°C pentru AgCl şi Cl^- sînt mai precise decît cele cunoscute pînă în prezent.

Faita, G., Longhi, P. şi Mussini, T., J. Electrochem. Soc. **114**, nr. 4, apr. 1967, p. 340–343.

Electrozi selectivi pentru ioni. Analiza potenţiometrică a căpătat recent o mare amploare în urma realizării unor noi categorii de electrozi selectivi pentru ioni, de tipul electrozilor de sticlă, a electrozilor precipitaţi, a electrozilor cu membrană şi a celor cu monocristal.
Sînt descrise soluţiile constructive a celor patru tipuri de electrozi şi selectivitatea acestora. Pentru electrozii de sticlă se indică higroscopicitatea şi selectivitatea electrozilor în funcţie de compoziţia sticlei. De asemenea, sînt descrise domeniile de

aplicare a electrozilor selectivi la analiza solurilor, a apei de mare, a apei de cazare şi a suspensiilor de argilă pentru determinarea ionilor de Na, K, Ca, Mg, F, I, Cl, Br. Un domeniu nou îl constituie utilizarea electrozilor selectivi la dozarea ionilor alcalini din sînge, ţesuturi şi alte medii biologice.

Rechnitz, G. A., Chem. Eng. News., 45, nr. 25, iun. 1967, p. 146–158.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Progrese în tehnologia îngrăşămintelor. Se analizează progresele recente realizate în fabricaţia polifosfatului de amoniu din acid fosforic preparat pe cale umedă. Se obţine un îngrăşămînt cu un conţinut de 13–58–0, care poate fi utilizat la prepararea unui îngrăşămînt lichid de tipul 10–34–0. De asemenea se menţionează printre îngrăşămintele foarte concentrate recent realizate, silicofosfaţii cu un conţinut de 70–75%. Se menţionează rezultatele granulării ureei în granulator cu taler, precum şi a adaosului unor microelemente ca zincul, cuprul, manganul, fierul şi sulful cu ajutorul aceluiaşi granulator.

Tennessee, V. A., Nitrogen, nr. 47, mai-i 1967, p. 39–40.

Mobilitatea fosfaţilor în soluri. Mobilitatea fosfaţilor în soluri, exprimată prin valoarea concentraţiei în P_2O_5 într-un extras de soluţie de K_2SO_4 0,3 n sau prin activitatea ionului H_2PO_4 în extras de soluţie de $CaCl_2$ 0,01 n creşte prin aplicarea îngrăşămintelor fosfatice. Extragerea fosfatului de către plante este determinată nu numai de mobilitatea ci şi de rezerva totală de fosfaţi accesibili din sol. Solurile cu conţinut ridicat de fosfaţi accesibili pot asigura plantelor cantitatea necesară de P_2O_5 chiar în cazul cînd aceşti fosfaţi au o mobilitate redusă. Superfosfatul a avut cea mai mare influenţă asupra măririi mobilităţii fosfaţilor din sol în comparaţie cu alte îngrăşăminte de fosfor.

Kudeiarova, A. Iu., Agrohim., 4, nr. 5, mai 1967, p. 43–50.

Importanţa raportului dintre potasiu şi calciu pentru culturile de grîu de toamnă. Raportul optim dintre potasiu şi calciu în mediul nutritiv are o importanţă mare pentru îmbunătăţirea calităţii recoltei grîului de toamnă. În cazul unui nivel ridicat al nutriţiei cu azot este necesar ca pentru obţinerea unei recolte mari şi de bună calitate conţinutul de calciu să fie mai ridicat decît cel de potasiu în mediul de nutriţie. În acest caz la porumb s-a observat că transformarea azotului mineral în sistemul radicular produce o cantitate mai mare de amide. Mărirea conţinutului de amide în sevă este importantă în cazul nutriţiei bogate în azot, întrucît planta este protejată contra unui exces de amoniac şi contra intoxicării cu amoniac.

Mosolova, L. V., Agrohim., 4, nr. 5, mai 1967, p. 61–65.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza, proprietăţile şi aplicaţiile unui nou compus de nitrozil: acidul nitrozilpirosulfuric. La tratarea acidului nitrozilsulfuric cu anhidridă sulfurică se obţine o substanţă a cărei compoziţie, stabilită pe cale analitică, corespunde formulei HNO_8S_2 şi a cărei structură, stabilită cu ajutorul spectrelor Raman, corespunde acidului nitrozilpirosulfuric, $NOHS_2O_7$. (Structura acestei substanţe a fost confirmată şi cu ajutorul altor sinteze efectuate cu diferiţi derivaţi de nitrozil).
Acidul nitrozilpirosulfuric este o substanţă albă, cristalină, foarte higroscopică. Spre deosebire de acidul nitrozilsulfuric, posedă o bună stabilitate termică. Interesante pentru produsele ce pot fi obţinute sînt reacţiile acidului nitrozilpirosulfuric cu acidul acetic sau cu acizii cicloalcancarboxilici.

Ribaldone, G. şi Nenz, A., Chim. Ind. (Milano), 49, nr. 7, iul. 1967, p. 701–704.

Mecanismul reacţiei Fischer-Tropsch şi al reacţiei de hidropolimerizare iniţială a olefinelor după date radiochimice şi cinetice. Reacţia Fischer-Tropsch de formare a hidrocarburilor şi derivaţilor lor din oxid de carbon şi hidrogen şi hidropolimerizarea olefinelor sub acţiunea unor mici cantităţi de CO şi în prezenţa hidrogenului prezintă caractere comune. Se discută rolul compuşilor oxigenaţi ca intermediari, rolul radicalilor hidrocarbonaţi şi oxigenaţi heterogeni la începutul formării şi în procesul de creştere al catenei, chimismul formării legăturilor C-C şi importanţa proceselor de destrucţie asupra compoziţiei produselor finale ale reacţiei. Se folosesc datele radiochimice (alcooli, olefine, cetene şi oxid de carbon marcaţi şi distribuţia atomilor marcaţi în produsele de reacţie) şi cinetice.

Eidus, I. T., Usp. Him., 36, nr. 5, mai 1967, p. 824–846.

Acetilene halogenate. Se descriu posibilităţile de obţinere ale acetilenelor cu unul sau doi halogeni la carbonii triplei legături, proprietăţile lor fizice şi fiziologice, structura şi spectrele lor. Se discută reacţiile lor chimice la tripla legătură (cu halogenii şi hidroacizii, cu aminele şi amoniacul, polimerizarea), reacţiile de schimb de hidrogen (cu compuşi organometalici şi cu compuşi deuteraţi) şi de schimb de halogen, reacţiile de descompunere şi oxidare precum şi formarea de compuşi moleculari.

Smirnov, K. M. şi Tamilov, A. P., Şcekotihin, A. L. Usp. Him., 36, nr. 5, mai 1967, p. 777–802.

Obţinerea biciclo-(2,2,1)-heptadienei-2,5 prin condensarea ciclopentadienei cu acetilenă fără adaos de diluant. Condensarea ciclopentadienei cu acetilena are loc la 1–6 at, temperaturi 325–435°C; raporturi molare 1 : 1,3, viteze volumare ale ciclopentadienei de la 0,05 la 0,30 h^{-1}. La 375°C şi 4 at, conţinutul în biciclo-(2,2,1)-heptadienă în condensat atinge 47%, la viteze de 0,1 h^{-1} şi 25% la 0,3 h^{-1}, randamentul atingînd 70%. La temperaturi mai înalte se formează cantităţi importante de cicloheptatrienă, care la 415°C şi 4 at atinge 42% din produsele de reacţie.

Prianişnikova, M. A., Golovkin, G. V., Plate, A. F., Kanonov, N. F. şi Zaruţki, V. V., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him. nr. 5, mai 1967, p. 1127.

Sinteza şi identificarea unor aminonitrofenoli *N*-metilaţi. Se descriu noi sinteze de aminonitrofenoli şi derivaţi *N*-metilaţi ai acestora. Astfel 3-amino-2-nitrofenolul a fost obţinut prin reducerea parţială a 2,3-dinitrofenolului cu clorură stanoasă în eter; 2-metilamino-4-nitrofenolul prin nitrarea *N*-acetil-2-metilaminofenolului cu acid azotic în acid sulfuric şi hidroliză, 2-dimetilamino-4-nitrofenol prin nitrarea aminofenolului în acid sulfuric, 3-metilamino-6-nitrofenol prin nitrarea *N*-acetil-3-metilaminofenolului şi altele. Se descriu spectrele ionilor de hidroxinitroaniliniu şi se deduce orientarea acestor compuşi.

Amery, G. W. şi Corbett, J. F., J. Chem. Soc., C, nr. 11, mai 1967, p. 1053–1057.

Fluorolefine. I. Sinteza perfluorolefinelor β-substituite. Difluormetilentrifenilfosforanul $(C_6H_5)_3P=CF_2$, generat din clordifluoracetat de sodiu şi trifenilfosfină, reacţionează cu cetonele polifluorurate la 100–105°C pentru a da direct, cu randament de 40–70%, perfluorolefine β-substituite cu fenil, benzil, ciclohexil, *p*-clor sau fluorfenil, tolilmetoxifenil etc. Se descrie obţinerea cetonelor polifluorurate (conţinînd substituenţii enumeraţi şi grupe CF_3 sau C_2F_5), proprietăţile lor şi ale perfluorolefinelor β-substituite obţinute.

Herkes, F. E. şi Burton, D. J., J. Org. Chem., 32, nr. 5, mai 1967, p. 1311–1318.

Comportarea cloralchenelor în trioxid de sulf – acid sulfuric şi în acid fluorsulfonic

Deno, N. C., Holland, G. N. şi Schulze, T., J. Org. Chem. 32, nr. 5, mai 1967, p. 1496–1499.

Reacţia izotiocianatului de benzoil cu derivaţi de hidrazină. II. Reacţia cu unele alchilhidrazone

Durant, G. J., J. Chem. Soc., C, nr. 10, mai 1967, p. 952–956.

Un procedeu convenabil de scindare a eterilor fenolici

Curphey, T. J., Hoffman, E. J. şi McDonald, C., Chem. Ind. (London), nr. 26, 1 iul. 1967, p. 1 138.

Complecşii Zimmermann derivaţi din 3- şi 16-oxosteroide

Toshio, N., Chem. Ind. (London), nr. 25, 24 iun. 1967, p. 1 090–1 091.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Fabricarea acidului benzoic prin oxidarea cu aer, în fază lichidă, a toluenului. Oxidarea catalitică cu aer a toluenului este cea mai economică metodă pentru fabricarea acidului benzoic. Procesul se efectuează continuu,

în fază lichidă, la temperatură de 150—160°C şi presiune de 8 atm. După această etapă de oxidare urmează distilarea toluenului nereacţionat şi a produselor mai volatile decît acidul benzoic, distilarea acidului benzoic şi apoi distilarea celorlalte produse, mai greu volatile.

Ciborowski, S., Ind. Chim. Belge, **32**, nr. 7, iul. 1967, p. 791—792.

Optimizarea controlului unei unităţi care produce etilenă prin procedeul « steam-cracking ». După o scurtă descriere a instalaţiei şi o definiţie a problemei optimizării, este descrisă detaliat metoda utilizată.
Această metodă permite rezolvarea problemei studiate cu ajutorul unui model matematic. Sînt menţionate dificultăţile întîlnite, rezultatele obţinute, ca şi avantajele şi dezavantajele unei astfel de metode. Principala dificultate întîlnită constă în elaborarea modelelor matematice valabile.

Masson, M., Niederlander, M. şi Hensgen, M., Chim. Ind. (Paris), Génie Chim., **97**, nr. 12, iun. 1967, p. 1997—2001.

Gazeificarea substanţelor organice conţinute în leşiile reziduale de la fabricarea celulozei cu ajutorul unui reactor cu atomizor. S-au cercetat aspectele teoretice şi practice cu privire la obţinerea gazului de sinteză necesar preparării amoniacului şi metanolului din soluţiile reziduale de la fabricarea celulozei, cu recuperarea compuşilor anorganici. Rezultatele calculului teoretic al procesului de piroliză a fost comparat cu datele experimentale obţinute într-un reactor în care procesul de piroliză a fost realizat cu ajutorul unor duze de atomizare. Temperatura optimă la care se pot obţine simultan gazul de sinteză şi produsele anorganice recuperate variază între 800 şi 850°C.

Prahacs, S t., Gravel, I. I. O., Ind. Eng. Chem., Proc. Design Develop., **6**, nr. 2, apr. 1967, p. 180—187.

Uscarea

Calus, W., Chem. Process Eng., **48**, nr. 5, mai 1967, p. 50—54.

Recuperarea hidrogenului din fracţii de hidrocarburi pe calea adsorbţiei

Alexis, W., Chem. Eng. Progr., **63**, nr. 5, mai 1967, p. 69—71.

Producerea gazului bogat, a gazului de oraş şi a gazului de sinteză prin cracarea catalitică a hidrocarburilor

Rall, W., Erdöl Kohle, **20**, nr. 5, mai 1967, p. 351—354.

Obţinerea acizilor nesaturaţi superiori din fracţiuni industriale de α-olefine

Gordaş, Iu. T., Serov, V. A. şi Sklear, V. T. Him. i Tehnol. Topliv. i Masel, **12**, nr. 5, mai 1967, p. 21—23.

PETROCHIMIE

Procedeul Parex pentru obţinerea *n*-alcanilor din ţiţei. Fracţiunile petroliere cu domeniul de fierbere 190—230°C, respectiv 230—320°C, conţin 15—20% masice de alcani liniari. Separarea selectivă a acestora se poate realiza fie prin formare de aducţi cu uree, fie cu ajutorul sitelor moleculare, acest din urmă procedeu fiind predominant. La rîndul lor, procedeele tehnice pentru obţinerea de *n*-alcani cu ajutorul sitelor moleculare se clasifică în procedee în fază gazoasă şi procedee în fază lichidă.
Este descris procedeul de separare a *n*-alcanilor C_{10}—C_{18} din fracţiuni petroliere, cu ajutorul sitelor moleculare, pus la punct la VEB Leuna-Werke « Walter Ulbricht ». El se caracterizează printr-o tehnică simplă, productivitate ridicată, realizarea unor randamente bune în *n*-alcani de puritate mare etc. Alcanii obţinuţi sînt adecvaţi pentru a fi folosiţi la fabricarea de alchilbenzensulfonaţi, alchilsulfonaţi şi esteri alchilsulfonici.

Wehner, K., Kaufmann, H. şi Seidel, G., Chem. Tech. (Berlin), **19**, nr. 7, iul. 1967, p. 385—392.

Hidrocracarea benzinei pentru obţinerea gazelor lichefiate. Hidrocracarea benzinei pentru obţinerea gazelor lichefiate prezintă o deosebită importanţă pentru ţările în care aceste gaze sînt utilizate drept combustibil. Sînt prezentate randamentele în butan, propan şi alte produse la diverse grade de hidrocracare, atît în operaţii cu o singură trecere cît şi în operaţii cu recirculare.

Henke, M., Schmid, B. şi Strom, J., Chem. Eng. Progr., **63**, nr. 5, mai 1967, p. 51—55.

Metodă dispersiometrică pentru determinarea conţinutului de hidrocarburi în produsele de piroliză. A fost stabilită posibilitatea utilizării metodei dispersiometrice pentru determinarea cantităţilor totale de hidrocarburi aromatice în fracţiunile benzenice, toluenice şi xilenice obţinute din produsele de piroliză. A fost introdus un coeficient de corecţie *n* care permite să se utilizeze o formulă elaborată pe cale teoretică pentru determinarea dispersiometrică a hidrocarburilor aromatice în produsele de piroliză. Prin introducerea acestei metode, durata analizei se reduce în mod simţitor eliminîndu-se totodată şi alte dezavantaje. În cazul schimbării regimului tehnologic al pirolizei, rezultatele obţinute prin metoda dispersiometrică se recomandă să fie comparate cu cele obţinute prin analize chimice modificîndu-se în mod corespunzător valoarea coeficientului *n*.

Aliev, D. A. şi Kuşelevskaia, N. S., Nefteperab. i Neftehim., nr. 5, 1967, p. 38—40.

Influenţa diluanţilor inerţi asupra dehidrogenării izopentanului cu iod

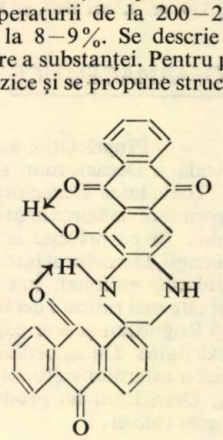
Adelson, S. V. şi Nikonov, V. I., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **174**, nr. 1, mai 1967, p. 150—153.

Recuperarea sulfului din gaze naturale. Se analizează metodele de recuperare a sulfului din gaze naturale cu un conţinut de peste 20% hidrogen sulfurat şi se descrie o instalaţie de recuperare realizată în Canada prin procedeul Sulfinol arătîndu-se ca avantaje principale ale acestui procedeu un consum mic de căldură şi o coroziune minimă. De asemenea, se analizează pericolele de înfundare ale instalaţiilor, cu sulf, în cazul utilizării unor gaze naturale cu un conţinut ridicat de hidrogen sulfurat şi măsurile de prevenire corespunzătoare.

Kennedy, L. J., Oil Gas J., **65**, nr. 23, iun. 1967, p. 100—104.

COLORANŢI

Chimia indantronei. XIII. Constituţia « Indantrenului B ». În timpul preparării indantronei prin topirea 2-aminoantrachinonei cu hidroxid de potasiu se formează 3—5% indantren B, subprodus de culoare albastră. Prin coborîrea temperaturii de la 200—220°C la 150—180°C randamentul creşte la 8—9%. Se descrie o nouă tehnică de izolare şi de purificare a substanţei. Pentru produsul $C_{28}H_{14}N_2O_5$ se dau constantele fizice şi se propune structura:



Indantrenul B se formează prin intermediul 2-amino-1'-hidroxi-1,2'-diantrachinonilaminei, urmată de ciclizare. Se discută efectul KOH topit asupra unor serii dihidrodinaftofenazindichinonice.

Clark, M. C., J. Chem. Soc., C, nr. 10, mai 1967, p. 936—942.

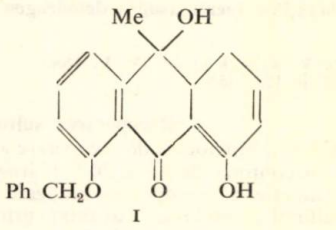
Corelarea între structură, stabilitate şi valoarea *Rm* la coloranţi azo solubili în apă. S-au studiat polarografic trei coloranţi acizi şi şase coloranţi direcţi, stabilindu-se corelaţia dintre factorul *Rm* şi natura şi poziţia grupei substituite în molecula colorantului. Stabilitatea la tratamentul umed a celulozei vopsite cu coloranţi direcţi pare a fi direct proporţională cu factorul $Rm\left[\log\left(\frac{1}{Rf}-1\right)\right]$.

Lörinc, A., Dobozy, K. O. şi Pèter, F., J. Soc. Dyers Colourists, **83**, nr. 5, mai 1967, p. 184—186.

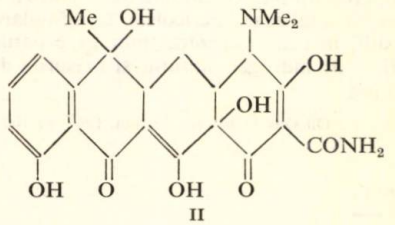
Compuşi cicloalcanspiroheterociclici. I. Sinteza cicloalcan-5-spiro-2-oxazolidinonelor. 2-Oxazolidinonele au fost sintetizate în condiţiile experimentale ale reacţiei de degradare Hoffmann a amidelor şi prin ciclizarea hidrazidelor acizilor β-hidroxilici conform reacţiei Curtius. Substanţele sintetizate nu sînt descrise în literatură, cu excepţia 5-ciclohexanspiro-4-metil-2-oxazolidinonei şi posedă proprietăţi cardiovasculare interesante, suprimînd sau reducînd tulburările ritmului cardiac provocate la animale prin administrarea simultană a clorurii de bariu şi a ouabainei sau prin stimulare electrică, fără să antreneze o diminuare în amplitudinea contracţiilor cardiace.

Maillard, J., V. M., Rapin, M. Vo-Van-Tri şi Remond, G. Bull. Soc. Chim. France, nr. 6, iun. 1967, p. 2 110–2 116.

Sinteza totală a tetraciclinei. Diendiolona ciclică (I), rezultată din sinteză în şase trepte din juglonă serveşte ca materie primă pentru



I



II

obţinerea printr-o succesiune de relaţii a tetraciclinei (II). Se caracterizează produsele intermediare ale sintezei.

Gurievici, A. I., Karapetian, M. G., Kolosov, M. N., Korobko, V. G., Popravko, S. A. şi Şemiakin, M. M., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 174, nr. 2, mai 1967, p. 358–361.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Proprietăţile acaricide ale Decaclorului. Acţiunea acaricidă a Decaclorului se produce lent însă este de lungă durată. Toxicitatea Decaclorului faţă de ouăle şi larvele păianjenului roşu este de aproximativ 10 ori mai intensă decît cea a Tedionului. În ce priveşte acţiunea asupra altor acarieni în stadiul de imago, Decaclorul întrece în mod apreciabil Tedionul şi insecticidul ester sulfonat. În condiţii de producţie, eficienţa Decaclorului este mai ridicată decît aceea a Tedionului, a esterului sulfonat şi Rogorului şi este echivalentă cu aceea a Kelthamului. Fitotoxicitatea Decaclorului este de 3–6 ori mai redusă decît aceea a esterului sulfonat. În concentraţie de 0,4%, preparat activ, Decaclorul nu produce arsuri pe pomii sau plantele pe care este folosit.

Volodkovici, S. D., Melniko, N. N., Şaruda, G. I., Şcerbakova, G. D. şi alţii., Him. V. Selsk. Hoz., 5, nr. 5, mai 1967, p, 81–21.

Toxicitatea comparativă a pesticidelor organofosforice faţă de dăunătorii cerealelor şi produselor cerealiere. Cea mai mare toxicitate de contact faţă de dăunătorii principali ai cerealelor şi produselor cerealiere o are DDVF (preparat organo-fosforic cu 80% substanţă activă) şi Metilnitrofos. Produsele Carbofos şi Triclorometafos-3 sînt apropiate în ce priveşte toxicitatea lor, dar sînt inferioare în unele cazuri doar Metilofosului şi DDVF. Acţiunea Clorofosului şi Metilacetofosfului este mai intensă decît a DDT. Incercările preparatelor organo-fosforice au arătat acţiunea puternică insecticidă. Aceste produse sînt mai puţin periculoase pentru animalele cu sînge cald şi de aceea au perspectiva să fie utilizate ca înlocuitori ai DDT şi a altor preparate folosite pentru dezinsecţia umedă a depozitelor de cereale.

Vihanskii, Iu. D., Him. V Selsk. Hoz., 5, nr. 5, mai 1967, p. 16–17.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Sinteza şi proprietăţile unor agenţi activi de suprafaţă: copolimeri siloxan-polieter Sînt descrise proprietăţile unei serii de copolimeri metilsiloxanpolioxietilenă şi comparate cu cele ale unor agenţi activi de suprafaţă neionici, convenţionali (derivaţi de hidrocarburi). Rezultă că tensiunile superficiale şi concentraţiile micelare critice sînt semnificativ mai mici în cazul copolimerilor metilsiloxan-polieter; cele mai mici tensiuni superficiale ale acestora sînt de 20–21 dyn/cm, în soluţie apoasă, la 25°C, cu concentraţii micelare critice sub 10^{-3} moli/l. Datorită acestei proprietăţi, unii din copolimerii menţionaţi sînt foarte buni agenţi de spălare pentru suprafeţe hidrofobe de energie mică, ca la polietilenă şi polistiren.
Diferenţa de comportare ca agenţi activi de suprafaţă între siloxani şi hidrocarburi este mai evidentă în sisteme organice. Faptul că, de exemplu, în polipropilenglicol unii copolimeri metilsiloxan-polieter sînt foarte buni agenţi activi de suprafaţă este un factor important la stabilizarea spumelor poliuretanice.

Kanner, B., Reid, W. G. şi Petersen, I. H., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 6, nr. 2, iun. 1967, p. 88–92.

Utilizarea izocianuraţilor cloruraţi. S-au studiat condiţiile de obţinere şi proprietăţile fizico-chimice a o serie de derivaţi izocianurici, ca de exemplu: acidul triclorizocianuric (CDB-90), diclorizocianuratul de sodiu (CDB-63) şi diclorizocianuratul de potasiu (CDB-59). Produsele obţinute s-au folosit — în diferite reţete — ca produse de spălare sau ca detergenţi — iar ca atare, ca mijloc de dezinfecţie în locul hipocloriţilor anorganici.

Thompson, S. J., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 93, nr. 11, mai 1967, p. 339–341.

Sulfonarea continuă a dodecilbenzenului şi sulfatarea alcoolilor graşi superiori din grăsimea de caşalot cu oleum

Mucinskii, D. Ia., Nazarenko, B. S. şi Serebreanîi, V. B., Nefteperab. i Neftehim., nr. 5, 1967, p. 35–38.

Incercări privind determinarea puterii de spălare a agenţilor activi de suprafaţă. Într-un aparat tip s-a examinat puterea de spălare specifică, exprimată prin aşa zisa putere de suspendare a murdăriei, a diferiţilor detergenţi asupra polimerilor pătaţi cu uleiuri polare şi nepolare. Încercările au arătat că acest fenomen poate fi considerat ca o eterocoagulare. Factorul principal care condiţionează spălarea este, prin analogie cu emulsia, formarea unui strat de adsorbţie practic saturat şi stabil mecanic de detergent, la interfaţa ulei/soluţie de detergent şi polimer/soluţie de detergent. Acţiunea specifică a agenţilor activi de suprafaţă depinde de concentraţia la care are loc saturaţia, şi, în mare măsură, şi de polimer. Detergenţii studiaţi au fost: oleat de sodiu, dodecilsulfat de sodiu, bromură de cetiltrimetilamoniu.

Sonntag, H. şi Strenge, K., Tenside, 4, nr. 5, mai 1967, p. 129–132

Puterea de spălare a diferiţilor tripolifosfaţi de sodiu. S-au întreprins studii privind puterea de spălare a celor două forme de tripolifosfat de sodiu, I şi II. S-a constatat că tripolifosfatul de sodiu anhidru II se poate folosi cu succes la spălarea obiectelor de sticlă. De asemenea utilizarea acestuia în amestecurile solide de spălare prezintă multe avantaje.

Merkenich, K., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 93, nr. 10, mai 1967, p. 305–308.

Rezultatele examenului radiochimic asupra efectului degresant al detergenţilor. Se descrie o metodă pentru determinarea efectului degresant al agenţilor activi de suprafaţă cu ajutorul izotopilor radioactivi. Această metodă permite stabilirea cantităţii absolute şi relative de substanţă tensioactivă care rămîne pe diferite produse, în urma tratării în băi de spălare. Rezultatele obţinute arată că cea mai eficace concentraţie a băii corespunde ca ordin de mărime conţinutului în substanţă activă şi că efectul de spălare optim este atins la circa 60°C în timp de 3–6 min, în funcţie de materialul încercat. Gradul de degresare depinde de natura şi structura superficială a produselor spălate.

Uhlich, H. şi Schumann, K., Tenside, 4, nr. 5, mai 1967, p. 133–138.

INFORMAȚII ECONOMICE

Producția mondială de clor a crescut în ultimii 10 ani într-un ritm anual de 7—8%, atingînd în 1965 nivelul de aproape 14 mil. t.

★

Producția de mase plastice a SUA în 1966 a depășit 6 mil. t., fiind cu 15,6% mai mare decît în 1965. Dintre acestea, trei tipuri de produse au depășit 908.000 t. anual și anume: polietilena, rășinile vinilice și stirenul, care împreună reprezintă 2/3 din totalul producției. Polipropilenele dețin 41,7%, urmate de rășinile epoxidice cu 26,1% din total.

Piața maselor plastice a continuat să rămînă fermă, ca urmare a utilizării lor în industria mijloacelor de transport și industria construcțiilor. În 1966, consumul de mase plastice pe vehicul a fost în medie de circa 20 kg, în anul 1967 se apreciază că acest consum va spori la circa 29 kg, pentru ca în anul 1970 să ajungă la 50 kg. În construcție în general se apreciază că există un cîmp foarte larg pentru utilizarea plasticelor.

★

La sfîrșitul anului 1968, se va începe la Antwerpen producția lui «Santicizer 160», un plastifiant conținînd butilbenzilftalat. În același loc a început construcția unei instalații pentru producerea de plastifianți folosiți în industria cauciucului. În vara anului 1967, va începe producerea unui nou produs antidegradant, denumit Santoflex-parafenilendiamin.

★

Un concern portughez construiește în Mozambic o fabrică ce va produce 200 t/zi sulfat de amoniu după procedeul SBA. O instalație identică se va realiza și în Angola.

★

Societatea Topsoe —Olanda în asociație cu Heurtey va coordona și construi fabrica de amoniac pe care firma ENSA a contractat-o cu Polonia. Instalația de acid azotic va fi realizată de Societatea Grande Paroisse iar cea de azotat de amoniu de firma Kaltenbach.

★

În Italia Societatea Montecatini-Edison își va dubla producția melaminei la 20 000 t/an prin extinderea capacității fabricii de la Castellanza. Procedeul de sinteză a melaminei din uree la presiune și temperatură relativ redusă este pus la punct de aceeași firmă și va fi aplicat și în URSS prin construirea unei fabrici cu o capacitate similară.

★

Costul estimat al conductei ce va transporta gaze naturale din URSS în Italia este de 480 milioane dolari. Construcția este concesionată unei campanii italiene din Taranto. Conducta cu un diametru de 1,2 m va lega depozitele din Urali de portul Triest, de unde întreprinderea ENI aduce și gazele naturale lichefiate din Libia.

★

În California, la Moruntain Pass, s-a construit o fabrică ce va produce hidrații pămînturilor rare care vor servi apoi la obținerea clorurilor, drept catalizatori la cracarea petrolului.

★

Exportul de glicerină al Uniunii Sovietice a crescut cu 32% în 1965 față de 1964 și anume de la 2 800 t la 3 700 t. Țările principale cu care se face exportul sînt: Germania Federală 1 400 t, Germania Răsăriteană 1 107 t, Finlanda 506 t și România 398 t. URSS intenționează să-și dezvolte mult această fabricație și în consecință a semnat un contract cu o firmă franceză pentru construirea la Sterlitmak — în Baskiria — a unei instalații ce va produce 20 000 t/an. Intrarea în funcțiune e prevăzută pentru sfîrșitul anului 1969.

★

Asociația Nitrex AG din Zürich, a principalilor exportatori de îngrășăminte din Germania Federală, a semnat unul din cele mai importante contracte cu China. Valoarea contractului este de 100 mil. $, și prevede construirea unor capacități de producție de 3 mil. t îngrășăminte cu azot, dintre care sulfatul de amoniu ocupă un loc de frunte.

După date oficiale, China a contractat încă 2 mil. t cu Japonia și 500 000 t cu alte țări europene.

★

Producția de detergenți sintetici a Uniunii Sovietice va atinge în 1970 900 000 t, ceea ce reprezintă o creștere de 43%. Dezvoltarea fabricării acestor produse va permite reducerea importului, care în 1965 a fost de 127 000 t. substanță activă.

★

Planul de cinci ani al Poloniei pe perioada 1966/1970 prevede o dezvoltare a producției industriale de 43,6%. Investițiile în industria chimică în acest timp sînt de 76 miliarde zloți din totalul de 354 miliarde alocați industriei în general. Dezvoltarea principalelor produse chimice este următoarea (în mii t.):

Produsul	1965 realizat	1970 planificat
Amoniac de sinteză	—	1 750
Clor	96,5	195
Sulf	430,9	753
Acid sulfuric	1 062,1	2 080
Carbonat de sodiu	614,0	775
Sodă caustică	233,7	344
Îngrășăminte cu azot (N)	394,5	1 180
Îngrășăminte cu fosfor (P_2O_5)	344,8	720
Materiale plastice	118,2	348
PVC	—	106
Polietilenă	—	44
Stiren și copolimeri	—	20
Fenolice	—	36
Rășini amino	—	55
Polioctovinil	—	10
Copolimeri vinilici	—	5
Cauciuc sintetic	39,2	72
Fibre de celuloză	79,6	92
Fibre sintetice	21,6	64
Acrilice	—	12
Poliesterice	—	23
Poliamidice	—	28
Coloranți	—	26,8
Coloranți pentru fibre sintetice	—	1,6
Lacuri și vopsele	—	247
Acizi grași, produse fitofarmaceutice (în milioane zloți)	6 6340	10 315
Pesticide	—	18
Detergenți	109,1	120
Reactivi chimici	—	0,8

★

În S.U.A. la Borger—Texas a început construirea unei fabrici de amoniac cu o capacitate de 330 000 t/zi de către firma Kellogg, specializată în realizarea unor unități mari. Costul instalațiilor se ridică la 45 mil. $. În următorii doi ani capacitatea de producție se va dubla ajungînd la 660 000 t/an. Aceasta va fi unitatea cu producția cea mai mare existentă în S.U.A.

★

O nouă fabrică pentru obținerea cis-polibutadienei a fost pusă în funcțiune la Orange — Texas, cu o capacitate de 60 000 t/an, considerată cea mai mare din lume. Acest produs realizat industrial numai cu cîțiva ani în urmă, deține locul doi după stiren — butadienă, în ceea ce privește consumul de cauciuc sintetic. În 1970 necesarul în S.U.A. va ajunge la 250 000 t, reprezentînd o creștere de 60% față de anul 1966, cînd s-a consumat 169 000 t.

★

Firma Krupp va construi în Polonia la Torun o fabrică care va produce dimetiltereftalat. Aceasta este a șasea mare uzină care folosește procedeul de oxidare cu

aer pe care concernul Krupp o construieşte în ultimii trei ani şi va costa 25 milioane DM (6,25 milioane dolari).

★

În Germania Federală, firma Titangesellschaft mbH, una din cele mai mari producătoare de pigmenţi, a trecut o parte din uzina sa de la Leverkusen cu o capacitate de 94 000 t/an bioxid de titan de la procedeul cu sulfat, la procedeul cu acid clorhidric. Iniţial capacitatea modificată a fost de 17 000 t/an, urmînd să se ajungă la mai mult de jumătate. Două noi instalaţii bazate pe acelaşi procedeu urmează să intre în funcţiune în toamna acestui an.
Motivele acestor schimbări au fost dictate de calitatea superioară a produsului, dar mai ales de lipsa apelor reziduale, care în cazul procedeului cu sulfat au viciat apele Rinului ridicînd probleme serioase.

★

La Calvert, S.U.A., a intrat în funcţiune o fabrică care produce polivinil-metil eter, prima de acest fel, cu o capacitate de 4 540 t pe an produs monomer, copolimer şi homopolimer, folosind procedeul la presiune înaltă. Produsul se va utiliza în industria adezivilor, cauciucului şi a agenţilor de acoperire.

★

La Galveston — Texas a început construirea unei fabrici de oxid de propilenă cu capacitate 71 000 t/an, după procedeul de oxidare directă fără a mai trece prin clorhidrină. Aceasta este prima fabrică din lume care aplică acest procedeu. Alături de acest produs mai rezultă obligatoriu şi 18 000 t/an stiren.

★

Producţia de metanol a SUA va fi la sfîrşitul anului 1968 de 2 850 000 t/an, marcînd o creştere de 55%.

★

După date oficiale, producţia principalelor produse chimice fabricate în URSS s-a dezvoltat după cum urmează (în mii t.):

	1965	1966
Acid sulfuric	8 500	9 300
Îngrăşăminte	31 300	35 800
Sodă calcinată	2 900	2 960
Sodă caustică	1 300	1 390
Materiale plastice	820	970
Fibre sintetice	410	460

★

La New Martinsville, a început construirea primei fabrici de acest fel din SUA, care va produce acid azotic foarte concentrat (99%) prin oxidarea directă a amoniacului după procedeul HOKO. Capacitatea instalaţiei este de 45 000 t/an.

★

Doi noi agenţi activi de suprafaţă neionici şi biodegradabili Millox 120 şi Millox 180 se vor realiza industrial în 1968 la New-York (N.J.) într-o instalaţie cu o capacitate de 10 000 t/an. Procedeul se bazează pe brevetul SUA 3 227 080 şi foloseşte ca materii prime zaharoza, oxidul de etilenă şi acizii graşi.

★

În Anglia la King's Lynn firma Down construieşte la Norfolk cea mai mare fabrică de spumă de polistiren extrudat, care urmează a intra în funcţiune în primăvara anului 1968. Investiţiile sînt apreciate la 4 milioane lire sterline. Produsul finit se prezintă sub două forme, ambele ignifugate: Styrofoam FR şi Roofmate FR.

★

În Franţa, în împrejurimile Parisului, s-a început — în cadrul unui complex de îngrăşăminte — construirea celei mai mari fabrici de acid azotic avînd o capacitate de 925 t/zi, după procedeul Grande Paroisse. Această instalaţie este a doua de acest fel, prima fiind în curs de punere în funcţiune în Republica Democrată Germană.

★

Societatea vest-germană BASF va investi 12 milioane DH pentru mărirea producţiei de etilenă-imidă, prin construirea unei instalaţii mari la Ludwigshafen, aplicînd procedeul pus la punct de acelaşi concern. Etilen-imina este un produs cu multiple întrebuinţări, dintre care cele mai importante sînt: la obţinerea unor auxiliari pentru textile, a produselor fitofarmaceutice, ca produs auxiliar în industria papetăriei, ca floculant cationic.

★

În regiunea Lee Creek, firma Texas Gulf Sulphur a pus în funcţiune instalaţia de acid fosforic pe cale umedă din cadrul complexului de îngrăşăminte. Capacitatea de producţie este de 1945 t acid/zi cu 54% P_2O_5 realizat pe două linii identice. Fabrica de acid sulfuric din cadrul complexului este deja în funcţiune şi produce 3 500 t/zi, utilizînd ca materie primă sulful. Urmează a fi date în exploatare pînă la sfîrşitul anului secţiile de fosfat diamoniacal, superfosfat triplu şi acid superfosforic.

★

Creşterea producţiei de coloranţi în URSS va fi în 1970 cu 40% mai mare decît în 1965. O dată cu dezvoltarea fabricării acestora se vor reconsidera şi tipurile care urmează a se fabrica. În timp ce producţia de coloranţi direcţi sau de sulf va scădea, celelalte tipuri se vor dezvolta aşa cum rezultă din următoarea tabelă (mii t.):

	1965	1970 *
Coloranţi direcţi	20	17
Coloranţi de sulf	37	32
Coloranţi pentru filme sintetice	38	8,1
Coloranţi activi	0,1	2,2
Coloranţi de cadă	3,5	13,4
Pigmenţi organici	3,6	13,4
Agenţi optic strălucitori	0,04	0,9

*) Planificat

★

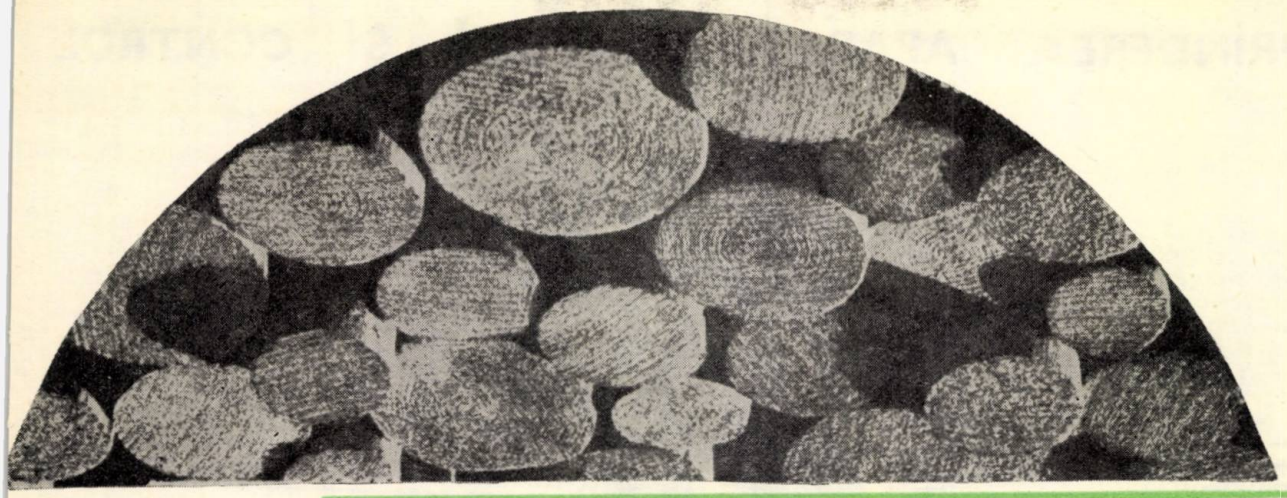
Firma UCB va construi în Belgia la Zandvoorde o instalaţie cu o capacitate de 50 000 t/an, pentru obţinerea blocurilor de gips necesare în construcţii, pornind de la fosfogipsul deşeu de la fabricarea acidului fosforic. Fabrica are la bază procedeul italian Giulini.

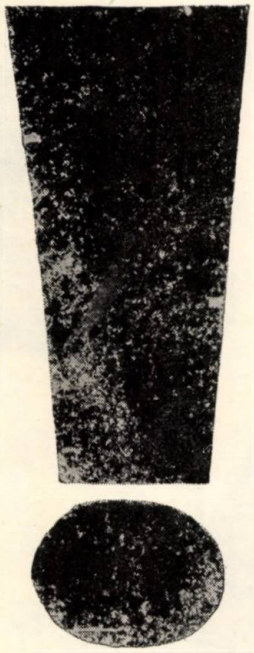
★

În Puerta-Rica funcţionează de mai bine de doi ani o instalaţie industrială de recuperare a butadienej de la fabricile de olefine, folosind o soluţie apoasă de dimetilacetamidă, după procedeul Union Carbide. Schema generală a instalaţiei constă dintr-o distilare extractivă în două trepte, urmată de o distilare obişnuită tot în două trepte. Randamentul de recuperare a butadienei este de 99% avînd o puritate de 99,6%. Pierderile de solvent sînt de 1,6 kg/kg butadienă recuperată, folosindu-se 5 kg abur/kg butadienă.
Comparînd acest procedeu cu cel obişnuit ce foloseşte acetonitril, acetat cupros amoniacal sau furfurol, iese în evidenţă economicitatea procedeului Union Carbide atît ca investiţii cît şi ca preţ de cost.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere — Sectorul publicaţiilor tehnice, telefon 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404





MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE

GROSSKÖRNIG

HOHER HEIZWERT

MINIMALER FEUCHTIGKEITSGEHALT

MINIMALE RÜCKSTÄNDE

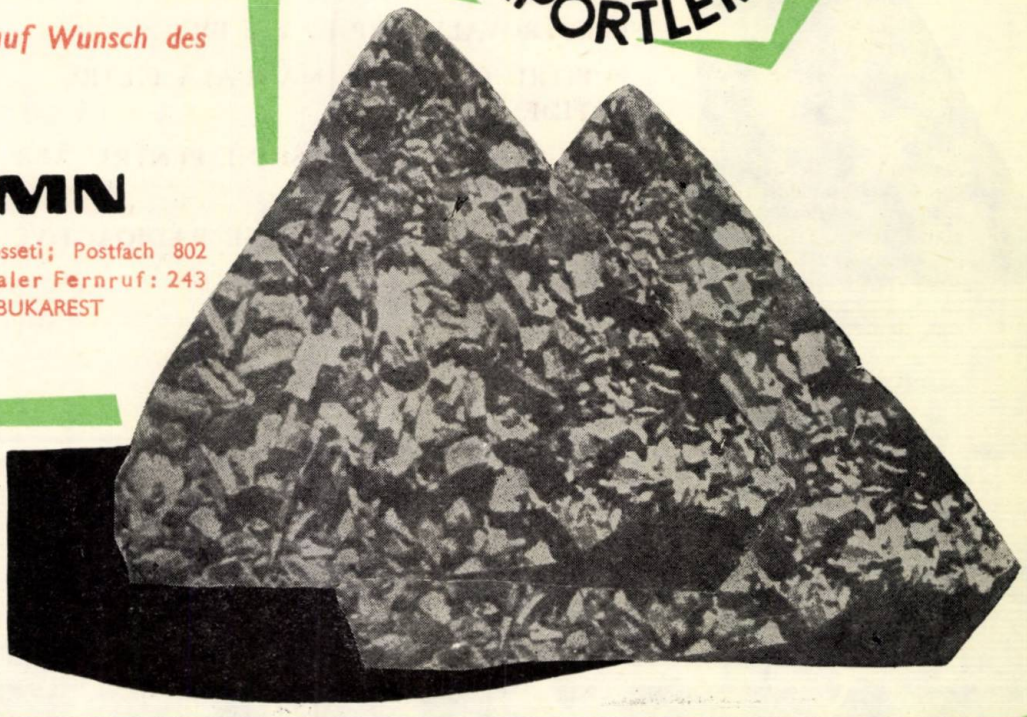
ROMANIA

EXPORTLEMN

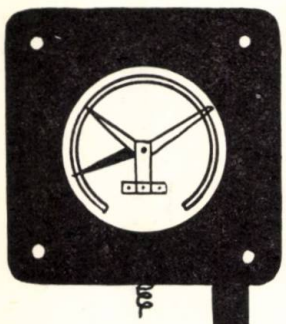
Lieferbar gesackt oder lose auf Wunsch des Kunden bietat an

EXPORTLEMN

RUMÄNIEN, BUCAREST, 4, Piaţa Rosseti; Postfach 802
Telex: 362 und 363; Internaţionaler Fernruf: 243
Drahtaschrift: EXPORTLEMN-BUKAREST



ÎNTREPRINDEREA APARATE MĂSURĂ ŞI CONTROL



Şoseana Bucureşti—Ploieşti, km. 13,200
Telefon: 18.54.30; OTOPENI

produce:

MILIVOLTMETRU INDICATOR TIP mV T—1

TUROMETRU TIP TURO—2

DFTECTOR DE RADIAŢII GAMA TIP DRG—1

TERMOCUPLURI TIP TC

TERMOMETRU MANOMETRIC CU CONTACTE ELECTRICE TIP TM c—1

MANOMETRU CU CONTACTE ELECTRICE TIP Mc—1

RELEU CLIPITOR FĂRĂ CONTACTE TIP RC—1

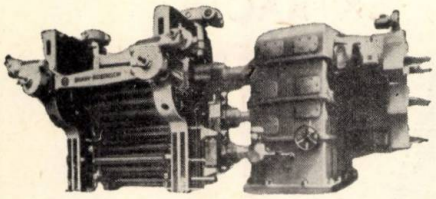
ELECTROVALVE TIP EV c şi EV d

PUPITRU COMANDĂ MANUALĂ FILTRE RAPIDE

REDUCTOARE DE PRESIUNE PENTRU AER COMPRIMAT

CONTEINER PENTRU SURSE RADIOACTIVE TIP CIP b—90 şi CIP b — 125

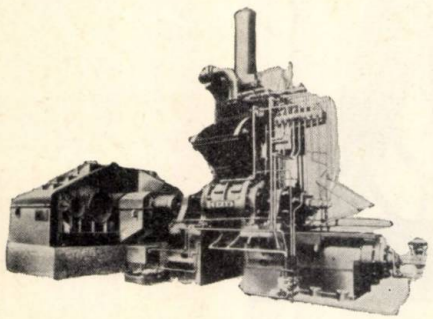
SHAW



Shaw Robinson CALANDRII

Cu toate calitățile necesare unei producții moderne.

rulouri de toate tipurile unanim recunoscute; diametrul rulourilor variază între 6 (125 mm) și 36'' (914,4 mm); lungimea efectivă a ruloului pînă la 100'' (2 540 mm); distanța între rulouri este menținută cu precizie în mod automat; metodă de corectare a îndoirii rulourilor sau a unghiului axial; gresare automată; control electronic al vitezei; prevăzute cu toate dispozitivele moderne de siguranță.

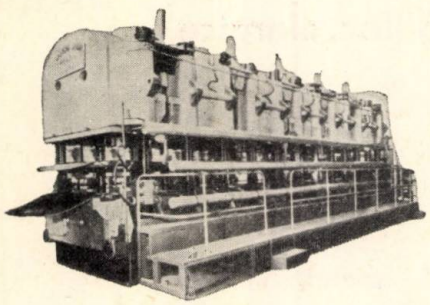


SHAW INTERMIX Mk. 2

Mașină de amestecat, cu malaxor intern, pentru industriile plastice și ale cauciucului. Un model îmbunătățit al unui malaxor care a dat rezultate excelente în trecut.

oferă o producție mai rapidă; o metodă unică de angrenaj al rotorului; amestecare ameliorată, alimentare automată sau semiautomată; descărcare automată; control de precizie al temperaturii.

Pentru prelucrarea stocurilor de anvelope de automobile, a stocurilor de cauciuc, pentru produse din carbon, a deșeurilor din policlorură de vinil, azbest, stocuri de plăci de gramofon, polietilenă etc.

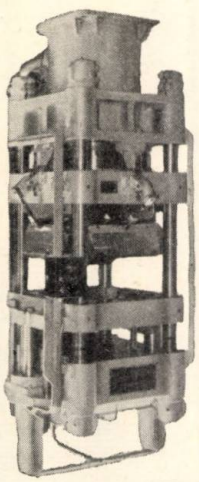


SHAW PRESE DE CURELE

acționate în mod hidraulic pentru fabricarea de curele din cauciuc sau materiale plastice.

noi tipuri bazate pe o experiență îndelungată, cu coloane simple sau duble; sînt la dispoziție modele fabricate în funcție de întrebuințare; pompe hidraulice independente.

Mulaje speciale în dimensiuni pînă la 36′×7′ (11 m×2,13 m); cu presiuni pînă la 4,046 tone metrice, cu toate accesoriile necesare pentru fabricarea curelelor.



SHAW PRESE PENTRU CASETE DE BATERII

acționate în mod hidraulic, cu control automat, dau o producție mărită.

pompa hidraulică independentă duce la o mînuire rapidă și avantajoasă.

Durata ciclului operativ variază de la 2 la 15 min, în funcție de dimensiunea și numărul casetelor de baterii produse.

MAȘINI, FABRICI COMPLETE ȘI PROIECTE PENTRU INDUSTRIA MATERIALELOR PLASTICE ȘI A CAUCIUCULUI

Experiența noastră îndelungată în proiectarea și fabricarea de mașini pentru industria materialelor plastice și a cauciucului ne dă posibilitatea de a pregăti proiecte complete, inclusiv instalarea și punerea lor în funcțiune. Serviciile acestei firme vă stau la dispoziție în întreaga lume

Ingineri pentru industria de materiale plastice și a cauciucului

Francis Shaw

Cereți informații la:

FRANCIS SHAW & CO, LTD. GROUP SALES OFFICE: MANCHESTER 11, ENGLAND
Telegrame: Calender, Manchester. Telefon: 061-223 1313 Telex: 66-357
BIROURI ÎN LONDRA, BIRMINGHAM, CANADA ȘI OLANDA.
AGENȚI ÎN ÎNTREAGA LUME.

P8035

EXTRACTE SSW PENTRU ALERGII

Se utilizează în diagnoza şi terapia bolilor alergice

Grupele:

- alergii de polen
- componente ale epidermei
- alergene de cameră
- de carne
- peşte
- proteine din lactate şi ou
- grăsimi
- legume
- fructe
- cereale
- bacterii
- paraziţi intestinali

Informaţii privind exportul produselor farmaceutice din R.D.G. se pot obţine prin:

DEUTSCHE PHARMAZIE EXPORT — UND IMPORT-GESELLSCHAFT mbH

Republica Democrată Germană, 117 Berlin, Ottomar-Gechke Str. 2—22

SÄCHSISCHES SERUMWERK KG DRESDEN

Membră a Uniunii Mărcilor depuse pentru produsele farmaceutice şi chimice E.V.

GERMED

v/o TECHMAŞHEXPORT

OFERĂ

utilaje de calitate superioară pentru diferite ramuri industriale:

PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROLIERĂ

- aparataje — cărbune grafitat
  emailate
  cauciucate
  din oţel obişnuit şi oţel special cu aliaje de titan şi din alte materiale superioare
- aparataje — schimbătoare de căldură cu coloană
- reactoare — de diferite tipuri
- centrifuge — pentru industria chimică şi industriile conexe
- filtre şi filtre-prese de cea mai variată gamă

PENTRU INDUSTRIA CAUCIUCULUI

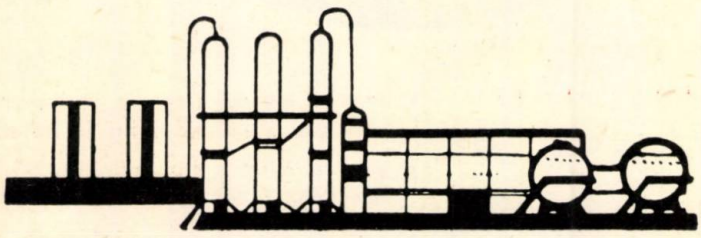
- maşini pentru producţia de cauciucuri, curele de tramvai şi alte obiecte din cauciuc

PENTRU INDUSTRIA DE MATERIALE PLASTICE

- utilaj pentru fabricarea materialelor plastice şi fibrelor artificiale

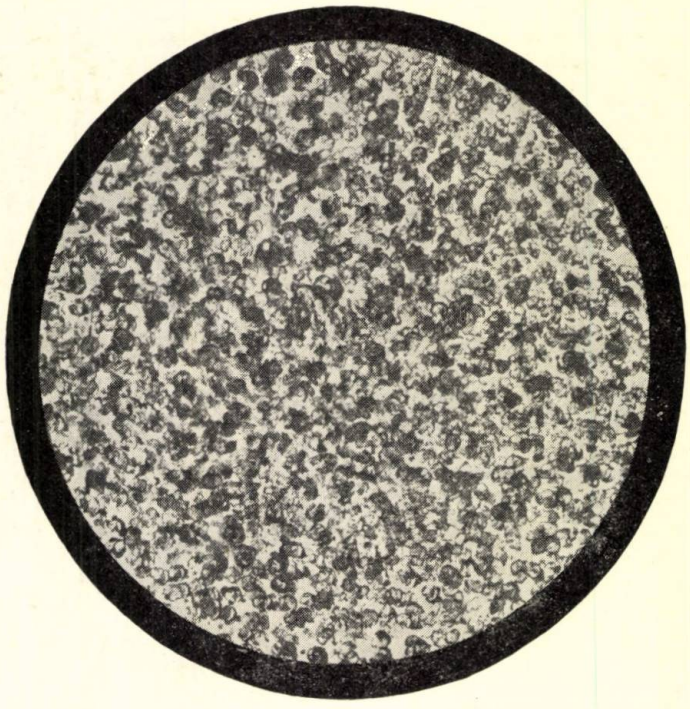
PENTRU INDUSTRIA DE CELULOZĂ ŞI HÎRTIE

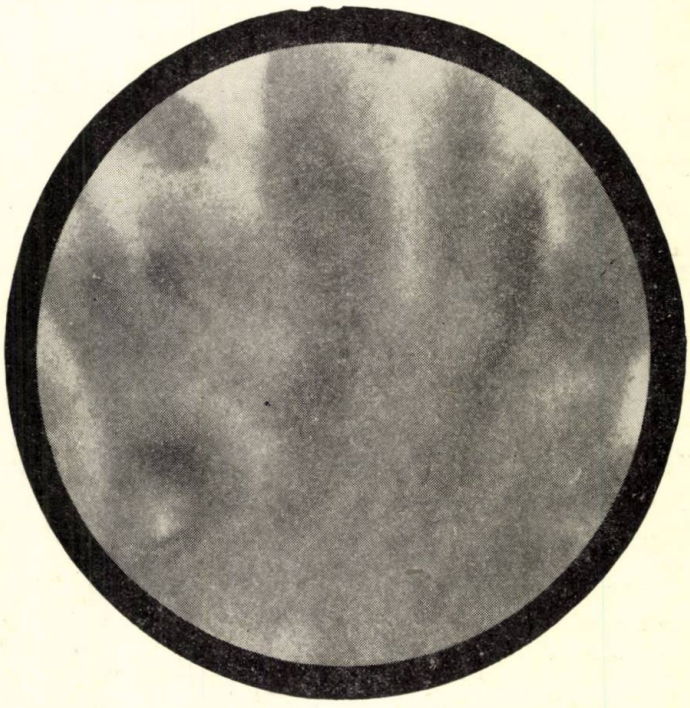
- maşini pentru fabricarea diferitelor tipuri de hîrtie



U.R.S.S., Moscova B-330
Str. Mosfilmoviscaia Nr. 35
v/o TECHMAŞHEXPORT Telex: 244

TECHMASHEXPORT



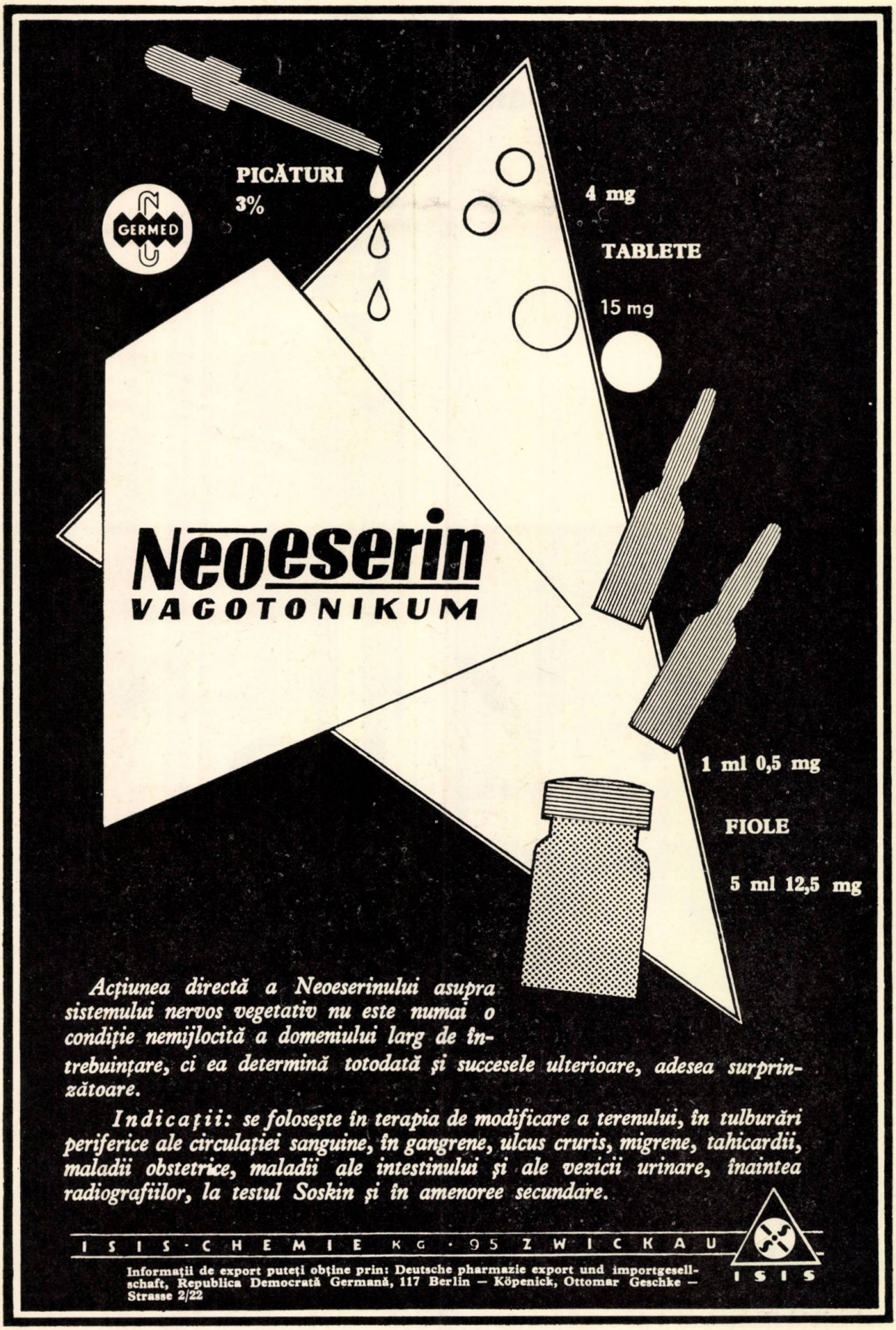


CATALIZATORI „BUNA" PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

- pentru sinteza stirenului din etil-benzen,
- pentru sinteza clorurii de vinil, din acetilenă și acid clorhidric gazos,
- pentru sinteza acetatului de vinil din acetilenă și acid acetic,
- pentru hidrogenarea la înaltă presiune, de exemplu a acetaldolului în butandiol,
- pentru sinteza butandiolului -1,3 -1,4 din acetilenă și formaldehidă,
- pentru hidrogenarea selectivă sub presiune normală.

Activitate mărită, selectivitate excepțională, durata de viață prelungită.

VEB CHEMISCHE WERK BUNA 4212 Schkopau über Merseburg REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



Acţiunea directă a Neoeserinului asupra sistemului nervos vegetativ nu este numai o condiţie nemijlocită a domeniului larg de întrebuinţare, ci ea determină totodată şi succesele ulterioare, adesea surprinzătoare.

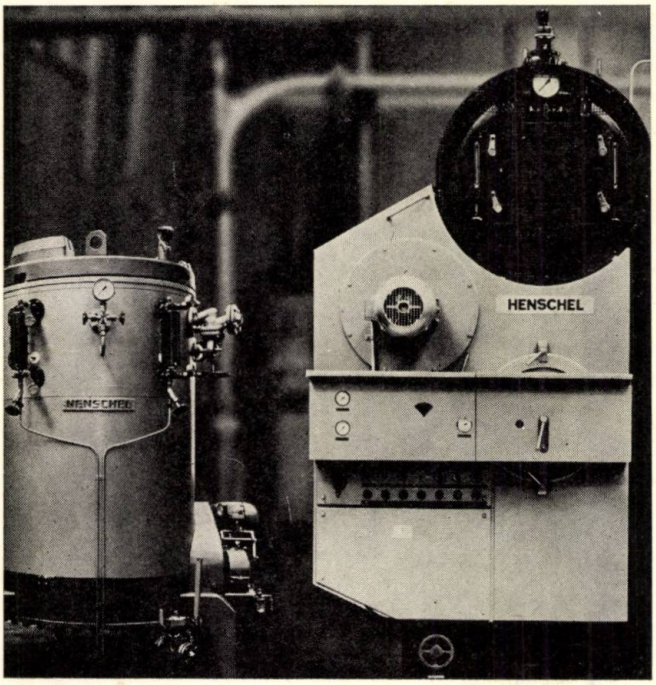
Indicaţii: se foloseşte în terapia de modificare a terenului, în tulburări periferice ale circulaţiei sanguine, în gangrene, ulcus cruris, migrene, tahicardii, maladii obstetrice, maladii ale intestinului şi ale vezicii urinare, înaintea radiografiilor, la testul Soskin şi în amenoree secundare.

ISIS-CHEMIE KG · 95 ZWICKAU

ISIS

Informaţii de export puteţi obţine prin: Deutsche pharmazie export und importgesellschaft, Republica Democrată Germană, 117 Berlin – Köpenick, Ottomar Geschke – Strasse 2/22

Henschel construieşte cazane de aburi în 88 de variante cu reglare libera între 5 - 16 atm.



Producem cazane pentru turnătorii, cazane de aburi sau de apă supraîncălzită, pentru combustie cu păcură sau gaze cu o capacitate de 0,2 t/h la 12 t/h într-o gamă de 88 variante (tipo-dimensiuni).
Folosim principiul constructiv al cazanului tubular, vertical, complet automatizat cu circulaţia normală a apei. Presiunea de lucru a cazanelor Henschel este reglabilă între 5 - 16 atm, ceea ce asigură o perspectivă largă.
Programul nostru general cuprinde: cazane de aburi, camioane, locomotive, motoare Diesel, instalaţii pentru industria chimică şi de materiale plastice, instalaţii şi maşini separate, maşini unelte piese brute, maşini grele, accesorii pentru reactoare, osii şi angrenaje.
Un amplu material informativ vă stă la dispoziţie. Adresa noastră:
Rheinstahl Henschel AG 35 Kassel, Postfach 786

HENSCHEL

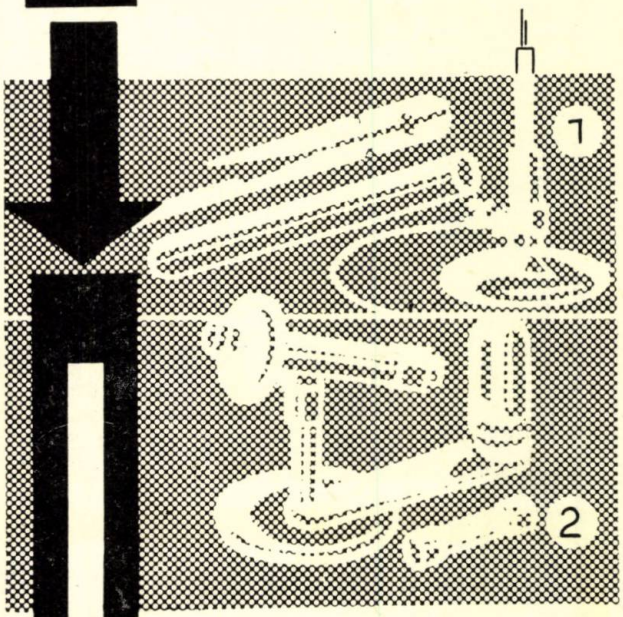
Rheinstahl Henschel AG

Metodele de laborator clinic pot fi simplificate şi urgentate

cu ajutorul
chimicalelor de laborator şi preparatelor auxiliare
produse de

FEINCHEMIE K.H. KALLIES KG

836 Sebnitz (Sachsen)
Republica Democrată Germană
Membră a Uniunii mărcilor depuse pentru produse chimice şi farmaceutice e.V.



3

mai simplu
mai repede
şi economic
folosind

BIOPHAN G

pentru determinarea glucozei în urină în special la analizele în serie.

Hîrtii indicatoare pentru diagnosticarea clinică:

BIOPHAN P	Hîrtii indicatoare pentru determinarea Phenyb ketonuriei la noii născuţi.
BIOPHAN C	Hîrtii indicatoare pentru determinarea colinesterozei de ser.
BIOPHAN PAS	Hîrtii indicatoare pentru determinarea p-acid-aminosalicilic din urină.
Uranal	Hîrtie indicatoare pentru determinarea ureii în ser.

Informaţii de export se pot obţine prin:

Deutsche Pharmazie Export- und Importgesellschaft m.b.H. Berlin 117, Berlin-Köpenick, Ottomar-Geschke-Strasse 2/22 Republica Democrată Germană

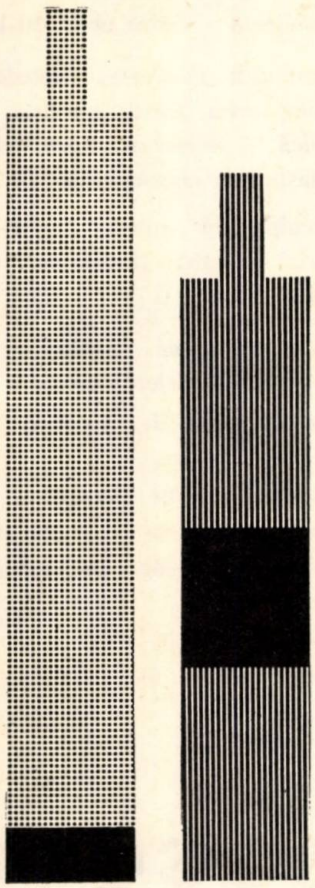
De la 100g pînă la 425,000g

Aceasta este gama ce poate fi obținută cu centrifuge produse de Griffin-Christ. De la mica Piccolo cu o capacitate de 8 × 15 ml pînă la marea Omega II, centrifugă ultrapreparatoare, cu vid, complet refrigerată, avînd o viteză maximă de 60 000 r.p.m., recomandabilă în special pentru lucrări legate de treptele de densitate, cu ajutorul celulelor Stromaier. Între aceste două mașini, există alte 12 tipuri de bază, cu o mare varietate de rotoare și alte accesorii. Indiferent de problemele care vă interesează în legătură cu centrifugarea, veți putea găsi o mașină Griffin-Christ, care să vă satisfacă cerințele. Vă rugăm să ne faceți cunoscute aceste cerințe și vom fi bucuroși să vă recomandăm tipul de care aveți nevoie. Totodată, ne puteți scrie pentru a solicita un catalog care vă va furniza toate detaliile referitoare la tipurile disponibile.
S-ar putea să vă intereseze, de asemenea, asortimentul nostru de echipament general de laborator și în cazul cînd nu sînteți în posesia catalogului, sînteți rugați a ne scrie, pentru a obține un exemplar gratuit. Ambele cataloage susmenționate sînt gratuite. Este suficient să ne scrieți pentru a le obține.

GRIFFIN

Gratuit!

GRIFFIN & GEORGE LIMITED
EALING ROAD · ALPERTON · WEMBLEY
MIDDLESEX · ENGLAND



FABRICA CHIMICĂ BUCIUMENI

Raionul Răcari, Reg. București

produce:

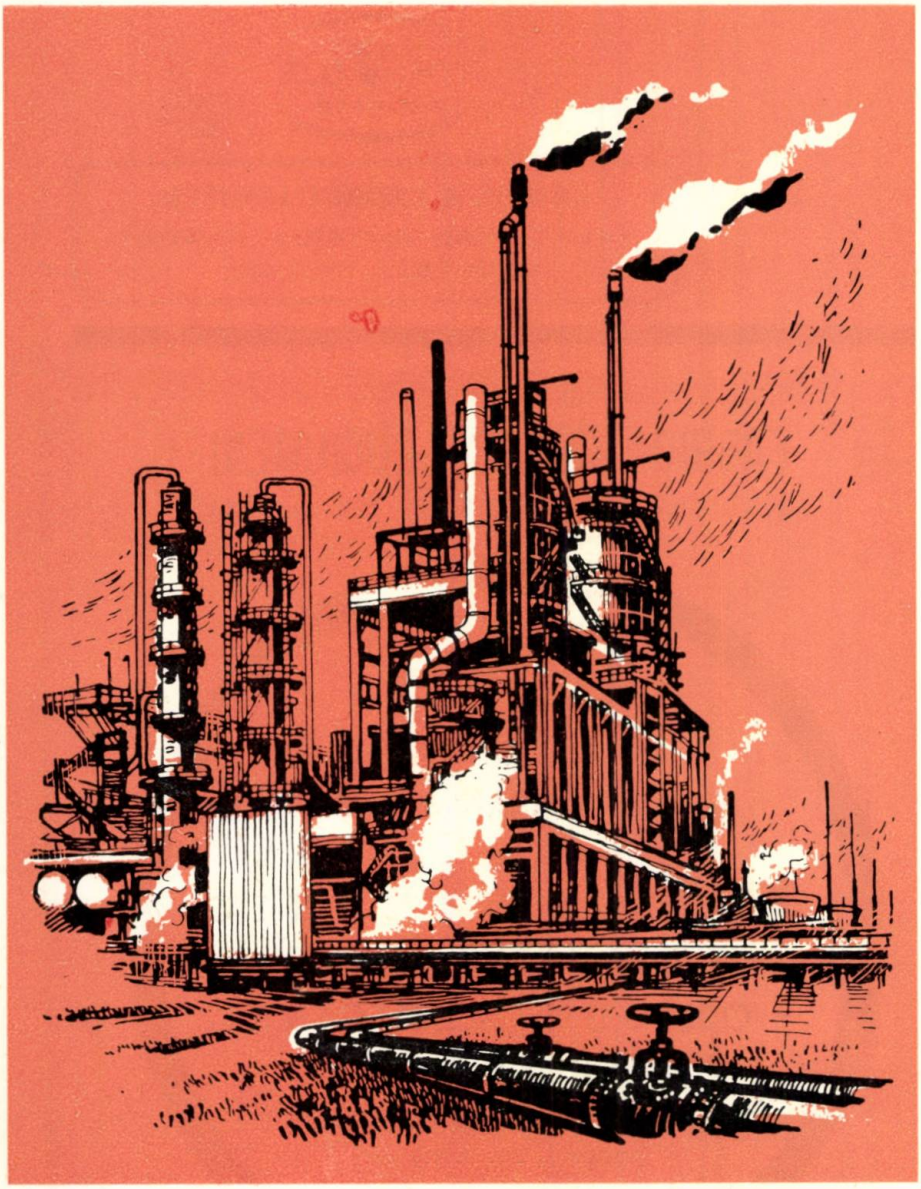
- **OXIGEN TEHNIC**
  puritate peste 99%
- **OXIGEN MEDICINAL**
  puritate peste 99,4%

Se poate întrebuința în industrie (sudură), medicină etc.

COMBINATELE CHIMICE DIN RDG

chemieanlagen-export-import GmbH

102 Berlin, Rosenstrasse 15
REPUBLICA
DEMOCRATĂ GERMANĂ



Vă invităm să vizitaţi expoziţia noastră specială ,,Combinatele Chimice din RDG".

Complexul Central de expoziţii. Bucureşti Piaţa Scînteii 1, pavilionul D.

Deschisă între 10-19 octombrie 1967.

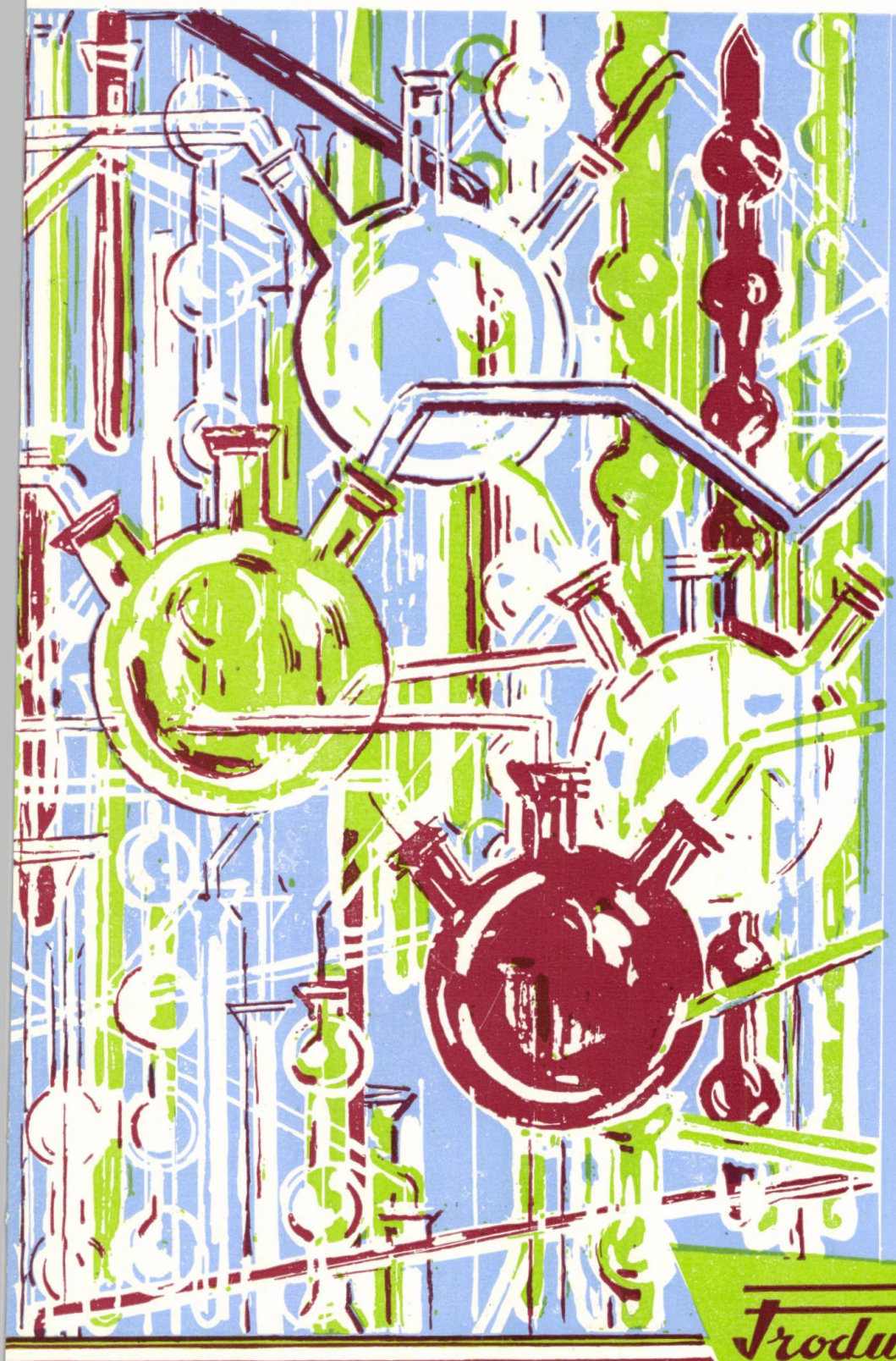
luni-sîmbătă între orele 9-18
duminică între orele 10-16.

Instalaţii complete, metode şi echipament pentru industria chimică şi prelucrarea materialelor plastice şi elastomerilor.

Echipament complet pentru fabrici de zahăr şi prelucrări continui.

- **Maşini de prelucrare a materialelelor plastice**
- **Instalaţii de recuperare a solvenţilor**
- **Instalaţii de metanol**
- **Instalaţii de etilbenzo-stirol**
- **Instalaţii de descompunere a aerului**
- **Instalaţii de PVC**
- **Instalaţii de prelucrare a ţiţeiului**

MŰSZAKI KÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883



UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

NĂVODARI

Produce

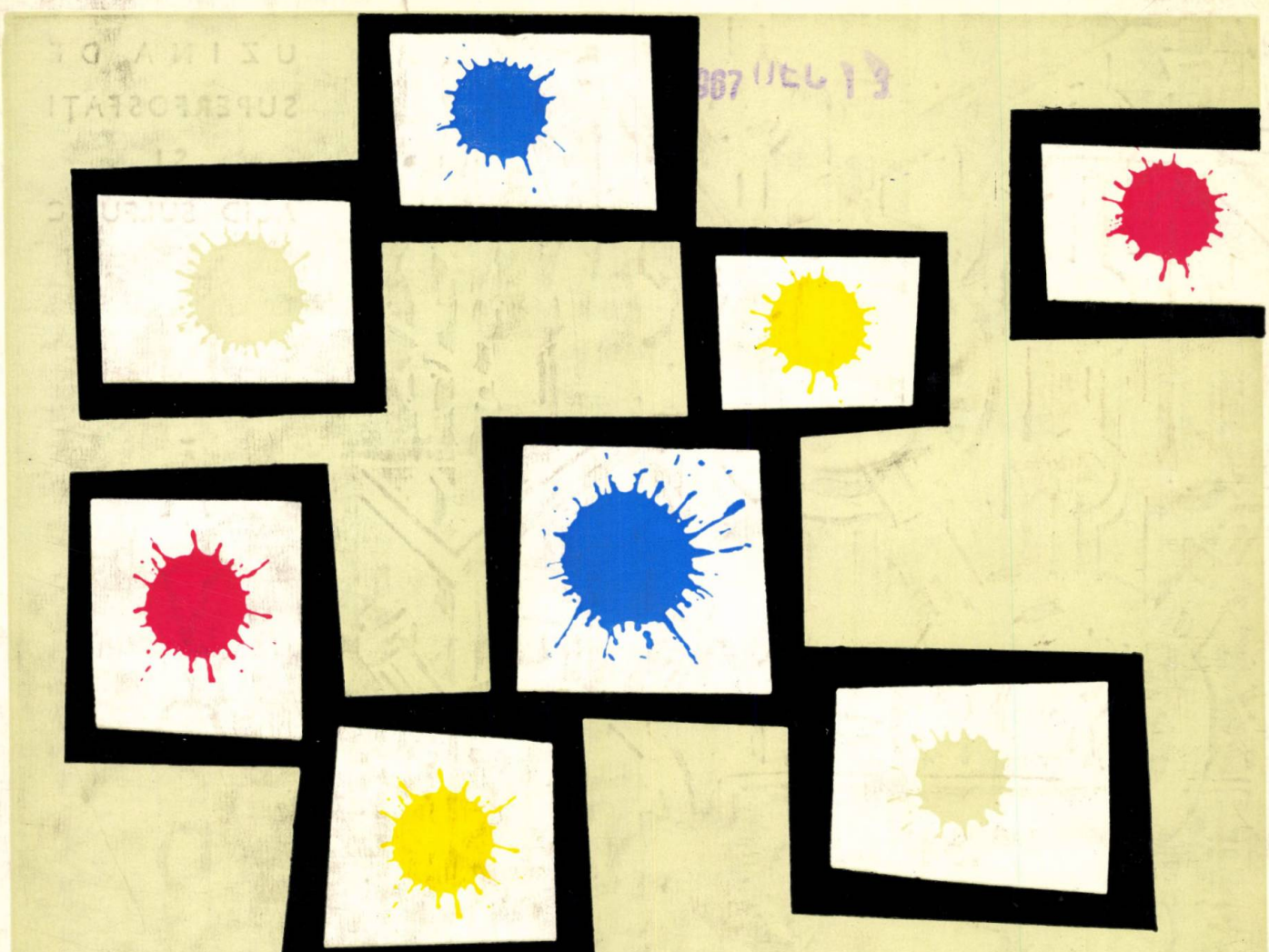
PENTRU AGRICULTURĂ:

Superfosfat pulbere
Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE:

Acid sulfuric
Acid sulfuric chimic pur
Fluosilicat de sodiu
Fluorură de sodiu
Acid fluosilicic 20%
Utilaj chimic

COLOROM CODLEA



COLORANȚI

pentru industria de textile, pielărie, hîrtie

PIGMENȚI

pentru materiale plastice, lacuri și cerneluri

PRODUSE INTERMEDIARE
HÎRTIE HELIOGRAFICĂ

PRODUSE

ajutătoare pentru industria de cauciuc

COLOROM CODLEA

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

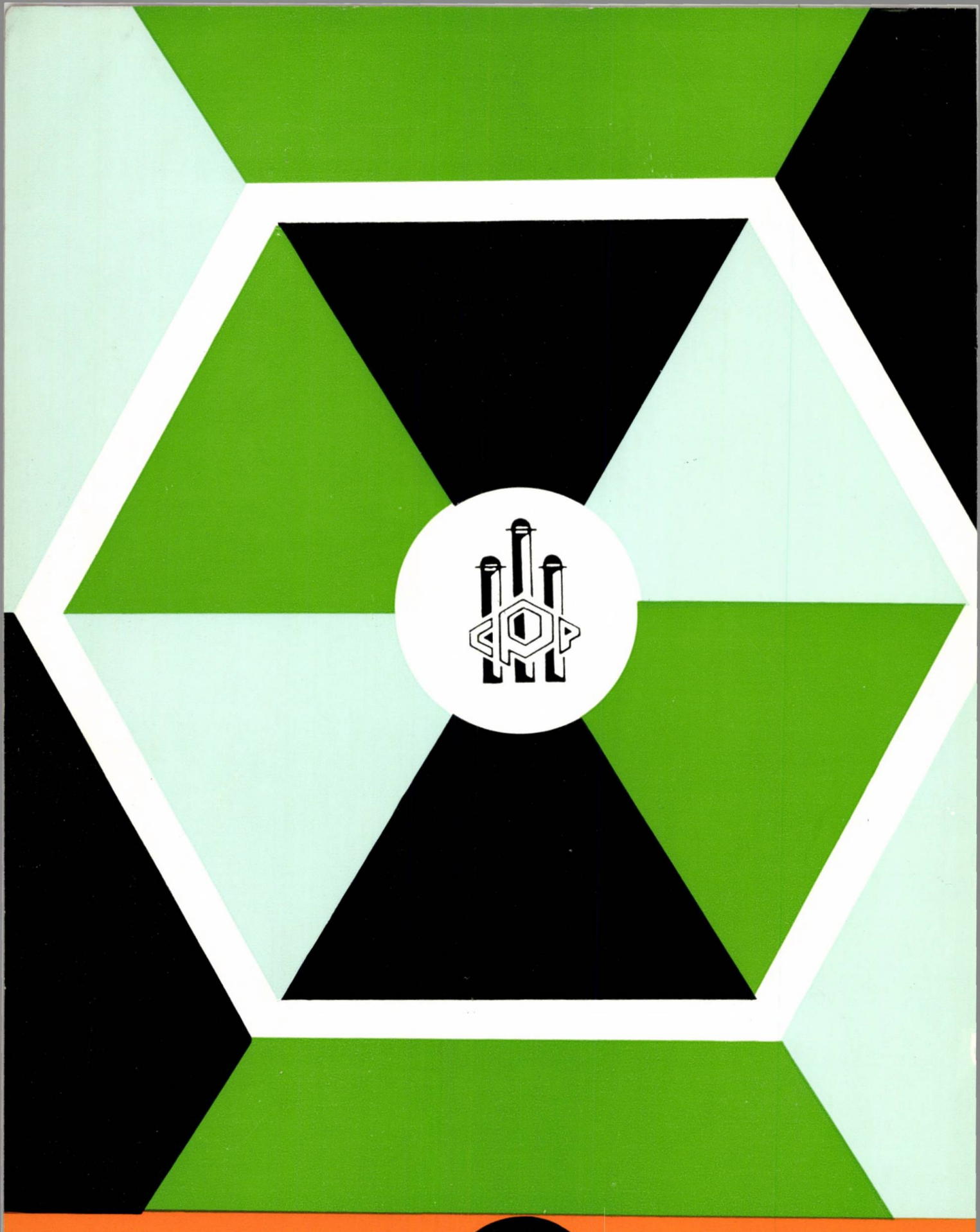
REFERATIVA

11

NOEMBRIE 1967
VOL. 18
Pag. 645—708

*

BUCUREȘTI
ROMÂNIA



COMBINATUL PETROCHIMIC
PLOIEȘTI

erzeugt

höchst reines PHTALSÄUREANHYDRID
für: Weichmacher, Lack, Farben

EXPORTEUR:

CHIMIMPORT

BUKAREST — B-dul Republicii, 10
Fernsprecher: 16.06.36
Fernschreiber 215 — Postschliessfach: 525

Nr. 11
VOL. 18
NOIEMB.
1 9 6 7

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA 1883

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

G. DEIXNER 645—649 — O preocupare de bază a industriei moderne: îmbunătăţirea şi controlul calităţii produselor

A. MĂNCIULESCU 650—660 — Consideraţii privind mecanismul reacţiei de sinteză a ureei.

D. GRIGORIU şi M. BOGDAN 661—664 — Evaluarea solvenţilor la separarea hidrocarburilor alchilbenzenice de cele alchilnaftalenice

A. RHOE 665—670 — Reacţiile de hidrogenare a hidrocarburilor nesaturate

C. NICULESCU, G. KALMUŢCHI, D. HILOHI, M. E. VASILACHE şi E. OPRESCU 671—675 — Unele observaţii preliminare asupra stabilităţii termice a sistemului $CaCO_3 - Ag_2CO_3$

C. SCHÖNBERGER, AL. KÖVENDI, M. VEZA şi D. BREAZU 676—678 — Reacţii în seria halohidrinelor steroidice

GH. MURAREŢU, F. NICOLA şi S. ŞONTEA 679—682 — Tehnologia elaborării şi turnării bronzului cu aluminiu

EM. A. BRATU şi FR. A. GOTHARD 683—686 — Eficacitatea coloanelor de rectificare cu umpluturi vibrate

I. STANCIU 686—687 — Aspecte tehnico-economice privind elaborarea prealiajelor de metale neferoase

R. CIMPEANU 688—693 — Aspecte şi consideraţii noi privind formarea şi autocoacerea electrozilor Söderberg la cuptoarele electrice pentru fabricarea carbidului

GH. I. BĂRBATU, I. LINŢĂ şi C. ALBU 694—696 — Programarea liniară aplicată la optimizarea compoziţiei amestecurilor de chimicale

PROTECŢIA MUNCII

GH. CIUHANDU, V. RUSU şi T. FĂGĂŞAN 697—699 — Determinarea benzenului, toluenului, naftalinei şi antracenului într-un amestec

DOCUMENTARE

700—707

INFORMAŢII ECONOMICE

707—708

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe copertă reprezintă: Un aspect de la Uzinele de îngrăşăminte chimice Tîrgu Mureş.

The cover picture represents an aspect of the Tîrgu-Mureş Chemical Fertilizers Works

Снимок на обложке представляет: Вид завода химических удобрений из г. Тыргу Муреш.

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

PLASTICS MADE IN ROMANIA

according to the latest proceedings of world technique:

- polyvinyl chloride (obtained by polymerization either in emulsion or in suspension)
- polystyrene for general use and high impact
- polyethylene by high pressure polymerization
- phenoplaste and aminoplaste moulding powders for general use
- Novolac
- tribasic lead sulphate (stabilizer for polyvinylchloride)

Exporters:

CHIMIMPORT

Bucharest—Romania

10, Republicii Blvd. P.O.B. 525 ✧ Telephone: 16.06.36, Telex: 184 and 185 ✧ Cables: CHIMIMPORT—Bucharest

For prompt information apply to the Romanian Trade Representation

CONTENTS

G. DEIXNER

A basic concern of modern industry, the improvement and control of product quality 645

A. MĂNCIULESCU

Considerations concerning the urea synthesis reaction mechanism. 650

D. GRIGORIU and M. BOGDAN

The estimation of solvents and the separation of alkylbenzenic hydrocarbons from the alkylnaphtenic ones..... 661

A. RHOE

The hydrogenation of unsaturated hydrocarbons 665

C. NICULESCU, G. KALMUȚCHI, D. HILOHI, MARIA ECATERINA VASILACHE, and ELIZA OPRESCU

Some preliminary observations concerning the thermic stability of the $CaCO_3 - Ag_2CO_3$ system 671

CLARA SCÖNBERGER, AL. KÖVENDI, MIHAELA VEZA and D. BREAZU

Reactions in the steroidic halohydrines series 676

GH. MURĂREȚU, FL. NICOLA and S. SONTEA

The elaboration and piece casting of bronze with aluminium..... 679

EM. BRATU and F. GOTHARD

The efficiency of vibrated rectification packed towers 683

I. STANCIU

Some technical and economic aspects concerning the elaboration of prealloys from nonferrous metals 686

R. CÎMPEANU

Some new aspects and considerations regarding the formation and antibaking of Söderberg electrodes in the electric furnaces for carbide fabrication..... 688

GH. I. BĂRBATU I. LINȚA and C. ALBU

The linear programming as applied to the optimizing of the chemicals mixture composition 694

LABOUR PROTECTION

GH. CIUHANDU, V. RUSU and T. FĂGĂȘAN

The determination of benzene, toluene, naphthalene and anthracene in a mixture 697

DOCUMENTATION 700

ECONOMIC NEWS 707

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

A. Mănciulescu: **Considerations concerning the urea synthesis reaction mechanism.**

The main factors influencing the formation of the ammonium carbamate and the decomposition of the ammonium carbamate into urea and water are analysed. The calculus relations concerning the equilibrium and kinetics of the urea synthesis reaction are presented. The working conditions in modern industrial installations are also described.

Rev. Chim. 18, nr. 11, 1967, p. 650
D.C. 547.495.2.07:

D. Grigoriu, M. Bogdan: **The estimation of solvents and the separation of allkylbenzenic hydrocarbons from the alkylnaphtenic ones.**

The experimental results obtained with the separation of α-methylnaphtalene from the fraction of diisopropylbenzenes, as reprezentative hydrocarbons from the alkylnaphtalene and alkylbenzene series are given. Seven principal (polar) solvents and five secondary (nonpolar) solvents have been used during the experiments. The conclusion is reached from the data presented that the relative behaviour of the solvent pairs to the mentioned separation may be comprised in a single figure named by the authors "efficiency factor" which is equal to the product between the square of the selectivity and the distribution coefficient of α-methylnaphtalene. The efficiency factor represents an estimation criterion for solvents which can be obtained with a reduced number of experimental determinations including the major elements determining the cost of the extraction process.

Rev. Chim. 18, nr. 11, 1967, p. 661
D.C. 66.062:547.652.2

A. Rhoe: **The hydrogenation of unsaturated hydrocarbons**

The paper discusses the most important aspects of the hydrogenation reactions of unsaturated hydrocarbons. Some recent data are given concerning the thermodynamic and kinetic aspects of these reactions and the main industrial applications are pointed out.
The main directions of the presently conducted studies are shown and some controversial aspects of chemical sorption and reaction mechanism are discussed.

Rev. Chim. 18, nr. 11, 1967, p. 665
D.C. 542.941:547.31

Clara Schönberger, Al. Kövendi, Mihaela Veza and D. Breazu: **Reactions in the steroidic halohydrine series.**

The effects of solvents, temperature, concentration and basic agent on the formation of 16, 17-epoxi-5-pregnene-3-01-20-one from the 16-chlorine-, 16-brome-, respectively of 16-iodine 5-pregnene 3, 17-diol-20-one are described.
Some considerations are made concerning the hydrolysis speed of the formil, acetil and benzoil groups from the position 3 as compared to the closing speed of the epoxidic 16, 17-cycle.

Rev. Chim. 18, nr. 11, 1967, p. 676
D.C. 547.92:541.124

Em. Bratu and F. Gothard: **The efficiency of vibrated packed rectifying columns**

The paper presents some aspects of the effects by the effects produced by the axial vibration of packed rectifying columns. The tests were carried out with a 32-mm diameter, 300 mm long column filled with 4 — mm diameter glass Raschig rings in the field of 15—50 Hz frequencies and 0.5—4.0 mm amplitude in the whole vaporisation field up to the flooding limit, by using the *n*-heptane-toluene mixture. The results obtained indicate an important increase in the efficiency (NTU) and allow to explain some secondary phenomena observed in the behaviour of packed columns.
The influence of other parameters on the efficiency of rectifying columns subject to vibrations in qualitatively discussed and the research possibilities and possible applications of vibrated columns are pointed out.

Rev. Chim. 18, nr. 11, 1967, p. 683
D.C. 66.048.37.003.1

Gh. I. Bărbatu, I. Linţa and C. Albu: **The linear programming as applied to the optimizing of the chemical mixture composition**

The authors present a mathematic model concerning the optimizing of the composition of a chemical mixture by means of the linear programming. A practical example is given regarding the optimizing of the mixtures of calcium chloride components with different free chlorine concentrations. The method can be extented to other chemical products prepared by mixing components of different qualities. The way of calculating for obtaining the solution of the mathematical model presented is explained in detail. It is concluded from the comparison with the empirically established methods that the application of the linear programming to the chemicals mixtures represents an important saving source whose utilization in the industrial practice is advisable whenever similar problems are met with.

Rev. Chim. 18, nr. 11, 1967, p. 694
D.C. 681.142—52:661—185

СОДЕРЖАНИЕ

Г. ДЕЙКСНЕР

Основная цель современной промышленности: улучшение и контроль качества продукции... 645

А. МЭНЧУЛЕСКУ

Соображения относительно механизма реакции при синтезе мочевины 650

Д. ГРИГОРИУ и М. БОГДАН

Оценка растворителей при отделении алкилнафталинов от алкилбензенов 661

А. РОЕ

Гидрогенизация ненасыщенных углеводородов 665

К. НИКУЛЕСКУ, Г. КАЛМУЦКИЙ, Д. ХИЛКИ, МАРИЯ ВАСИЛАКЕ И ЕЛИЗА ОПРЕСКУ

Ряд предварительных наблюдений по теплоустойчивости системы $CaCO_3$—Ag_2CO_3 671

КЛАРА ШЕНБЕРГЕР, АЛ. КЕВЕНДИ, МИХАЕЛА ВЕЗА и Д. БРЯЗУ

Реакции в серии стероидических галогидрин 676

Г. МУРАРЕЦУ, Ф. НИКОЛА и С. СОНТЯ

Разработка и литье запчастей из бронзы с алюминием..... 679

ЭМ. БРАТУ и Ф. ГОТАРД

Эффективность ректификационных колонн с вибрирующими насадками..... 683

И. СТАНЧУ

Технико-экономические аспекты по выработке предеплавов из цветных металлов 686

Р. КЫМПЯНУ

Аспекты и новые соображения относительно образования и противоспекания электродов зедербергер в электрических печах для производства карбида 688

Г. БЭРБАТУ, И. ЛИНЦА, К. АЛБУ

Линейное программирование применяемое для оптимизации состава смеси из химикалей 694

ОХРАНА ТРУДА

Г. ЧУХАНДУ, В. РУСУ, и Т. ФЭГЭШАН

Определение бензена, толуола нафталина и антрацена в смесях. 697

ДОКУМЕНТАЦИЯ 700

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ 707

А. Мэнчулеску: **Соображения относительно механизма реакции при синтезе мочевины.**

Рассматриваются основные факторы которые влияют на образование карбамата аммония и разложение карбамата аммония в мочевине и в воде. Указываются и обсуждаются расчетные отношения в связи с равновесием и кинетикой реакции при синтезе мочевины. В заключении указываются условия работы и современные промышленные установки.

Rev. Chim. 18, nr. 11, 1967, p. 650
Д.К. 547.495.2.07:541.124

Д. Григориу, М. Богдан: **Оценка растворителей при отделении алкилнафталинов от алкилбензенов**

В статье даются опытные результаты при отделении метилнафталина из фракции диизопропилбензенов, характерные углеводороды из серии алкилнафталинов и алкилбензенов. Применяли семь основных солвентов (полярных) и пять вторичных сольвентов (неполярных). На основании представленных данных, приходят к заключению что относительное поведение сольвентов для указанного отделения может совместиться в одной цифре названной авторами «фактор эффективности», фактор равный произведению между квадратом селективности и коэффициентом распределения метилнафталина. Фактор эффективности представляет собой критерии по оценке сольвентов, который можно получить путем малого числа опытных определений и который содержит основные элементы определяющие процесс экстракции.

Rev. Chim. 18, nr. 11, 1967, p. 661
Д.К. 66.062:547.652.2

А. Рое: **Гидрогенизация ненасыщенных углеводородов**

В статье обсуждаются найболее главные аспекты реакции по гидрогенизации ненасыщенных углеводородов. Даются новые данные по термодинамическим и кинетическим аспектам этих реакций и указываются их основные промышленные применения.
Указываются основные направления по их изучению в настоящее время и обсуждаются некоторые спорные аспекты по хемисорбции и механизму реакции.

Rev. Chim. 18, nr. 11, 1967, p. 665
Д.К. 542.941:547.31

Клара Шенбергер, Ал. Кевенди, Михаела Веза и Г. Брязу: **Реакции в серии стероидических галогидрин**

В настоящей работе изучается эффект растворителя, температуры, концентрации щелочного реактива на образование 16, 17 — эпокси — 5 — прегнен — 3—01—20 из 16 — хлор, 16 — бром, соответственно 16 — иод — 5 прегнен — 3, 17 — диол — 20.
Дается ряд заключений относительно скорости гидролиза групп формила, ацетила и бензоила нз 3 позиций по сравнению с заключительной скоростью эпоксидного цикла 16, 17.

Rev. Chim. 18, nr.11, 1967, p. 676
Д.К. 547.92:541.

Ем. Брату и Ф. Готтард: **Эффективность ректификационных колонн с вибрирующими насадками**

В работе описывается ряд аспектов действий производимых осьевой вибрацией ректификационных колонн с насадкой. Испытания производились колонной с диаметром в 32 мм и длиною в 300 мм наполненной стеклянными кольцами Рашига диаметром в 4 мм, в области частоты 15—20 гц и с амплитудой в 0,5—4,0 мм по всей области испарения вплоть до предела утопания, применяя смесь п-гептан-толуен. Полученные результаты указывают значительный рост иффективности и дает возможность объяснить ряд вторичных явлений наблюдаемых в поведении колонн с насадкой. Обсуждается влияние других параметров на эффективность ректификационных колонн подверженных вибрациям и возможности которые имеются в области исследования и также и в области применения вибрационных колонн.

Rev. Chim. 18, nr. 11, 1967, p. 683
Д.К. 66.048.37.003.1

д. Бэрбату, И. Линца, К. Албу: **Линейное программирование примененное для оптимизации состава смесей из химикалей**

Авторы показывают математическую модель по оптимизации при помощи линейного программирования состава смеси химикалей. Дается конкретный пример по оптимизации смеси из составных хлорида кальция с свободным хлором различной концентрации. Этот метод можно применять и для других химических продуктов которые приготовляются путем смешения ряда составных различного качества. Описывается подробно метод расчета по получению решения представленной математической модели.
Сравнение со способами составленными эмпирически приводит к заключению, что применение линейного программирования для смесей из химических продуктов представляет собой значительный источник для экономии, который необходимо применять в промышленности или там где существуют такие же проблемы.

Rev. Chim. 18, nr. 11, 1967, p. 694
Д.К. 681.142—52:661—185

INHALT

G. DEIXNER

Ein Hauptanliegen der modernen Industrie: die Verbesserung und Kontrolle der Qualität der Erzeugnisse 645

A. MĂNCIULESCU

Über den Reaktionsvorgang bei der Harnstoffsynthese. 650

D. GRIGORIU und M. BOGDAN

Evaluation der Lösemittel und Trennung der Alkylbenzolkohlenwasserstoffe von Alkylnaphtalenkohlenwasserstoffen 661

A. RHOE

Hydrogenierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe 665

C. NICULESCU, G. KALMUȚCHI, D. HILOHII MARIA ECATERINA VASILACHE und ELIZA OPRESCU

Einige vorläufige Bemerkungen über die Wärmebeständigkeit des Systems $CaCO_3-Ag_2CO_3$ 671

CLARA SCHÖNBERGER, AL. KÖVENDI, MIHAELA VEZA und D. BREAZU

Reaktionen in der Serie der steroidischen Halohydrine 676

GH. MURĂREȚU, FL. NICOLA und S. SONTEA

Erschmelzung und Formguss der Aluminiumbronze 679

EM. BRATU und F. GOTHARD

Wirkungsgrad der Rektifikationskolonne mit Rüttelfüllung 683

I. STANCIU

Technisch-wirtschaftliche Aspekte der Erschmelzung von Vorlegierungen aus Nichteisenmetallen 686

R. CÎMPEANU

Neue Aspekte und Erwägungen in bezug auf Formung und das Brennen der Söderberg-Elektroden in elektrischen Öfen für die Karbidherstellung 688

GH. BĂRBATU, I. LINȚA, und C. ALBU

Lineare Programmierung bei der Optimalwertreglung der Zusammensetzung von Chemikaliengemischen 694

ARBEITSSCHUTZ

GH. CIUHANDU, V. RUSU und T. FĂGĂȘAN

Bestimmung des Benzols, Naphtalintoluols und Inthrazens in einem Gemisch 697

DOKUMENTATION 700

WIRTSCHAFTSINFORMATIONEN.... 707

A. Mănciulescu: **Über den Reaktionsvorgang bei der Harnstoffsynthese.**

Es werden die Hauptfaktoren analysiert, die die Entstehung des Ammoniumkarbamats und die Zersetzung des Ammoniumkarbamats in Harnstoff und Wasser beeinflussen. Der Verfasser beschreibt und erörtert ferner Berechnungsrelationen in bezug auf das Gleichgewicht und die Kinetik der Synthesereaktion des Harnstoffes. Abschliessend werden die Arbeitsbedingungen in den modernen Industrieanlagen drgelegt.

Rev. Chim. **18**, nr. 11, 1967, p. 650
D. K. 547.495.2.07:541.124

D. Grigoriu und M. Bogdan: **Evaluation der Lösemittel und Trennung der Alkylbenzolkohlenwasserstoffe von Alkylnaphtalenkohlenwasserstoffen.**

Im Aufsatz werden die bei der Trennung des α-Methylnaphtalin von der Diisopropylybenzole-Fraktion den entsprechenden Kohlenwasserstoffen aus der Serie der Alkylnaphtaline und Alkylbenzole erzielten Ergebnisse analysiert. Zu diesem Zweck wurden sieben (polare) Hauptlösemittel und fünf sekundäre (nicht-polare) Lösemittel verwendet.
Auf Grund der erzielten Daten wird die Schlussfolgerung gezogen, dass das relative Verhalten der Lösemittelpaare für die erwähnte Trennung in einer einzigen Ziffer ausgedrückt werden kann, die von den Verfassern „Wirksamkeitsfaktor„ genannt wird, ein Faktor gleich dem Produkt zwischen dem Quadrat der Selektivität und dem Verteilungskoeffizienten des α-Methylnaphtalins. Der Wirksamkeitsfaktor stellt ein Einschätzungskriterium der Lösemittel dar, kann durch eine geringe Zahl von Versuchsbestimmungen ermittelt werden und enthält die Hauptelemente, für die Bestimmung des Kostenpreises des Extraktionsprozesses.

Rev. Chim. **18**, nr. 11, 1967, p. 661
D. K. 66.062.:547.652.2:547.535.1

Rhoe A.: **Hydrogenierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe**

Der Verfasser behandelt die wichtigsten Aspekte der Hydrogenierungsreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Zu diesem Zweck führt er Angaben jüngeren Datums über die thermodynamisechn und kinematischen Aspekte dieser Reaktionen an und legt die wichtigsten industriellen Anwendungsbereiche dar.
Es werden die wichtigsten Ausrichtungen der zur Zeit vorgenommenen Untersuchungen umrissen und gewisse strittige Aspekte der Chemosorption und des Reaktionsvorgangs erörtert.

Rev. Chim. **18**, nr. 11, 1967, p. 665
D. K. 542.941:547.31

Clara Schönberger, Al. Kövendi, Mihaela Veza und D. Breazu: **Reaktionen in der Serie der steroidischen Halohydrine**

im vorliegenden Aufsatz wird die Wirkung des Lösungsmittels, der Temperatur, der Konzentration und des basischen Agens auf die Bildung des 16, 17 -Epoxy- 5-Pregern-3 -01-20- ons aus 16 -Chlor- 16 -Brom-, bzw. 16 -Jod 5-Pregnen-3, 17 -Diol-20-on.
Es werden einige Betrachtungen über die Hydrolysegeschwindigkeit der Gruppierungen Formyl Azetyl und Benzoyl der 3. Stellung im Vergleich mit der Abschlussgeschwindigkeit des epoxydischen Zyklus 16, 17 aufgestellt.

Rev. Chim. **18**, nr. 11, 1967, p. 676
D. K. 547.92:541.124

Em. Bratu und F. Gothard: **Wirkungsgrad der Rektifikationskolonne mit Rüttelfüllung**

Die Verfasser behandeln einige Aspekte der durch die Axialrüttlung einer gefüllten Rektifikationskolonne erzielte Wirkung. Die Versuche erfolgten mit einer Kolonne von 32 mm Durchmesser und 300 mm Höhe, die mit Rasching-Glasringen mit einem Durchmesser von 4 mm gefüllt war, über den gesamten Verdampfungsbereich bis zur Versuchsgrenze. Frequenzbereich: 15—50 Hz, Amplitude 0,5—4,0 mm. Füllung: n-Heptan-Toluol.
Die erzielten Ergebnisse ergaben einen bedeutenden Anstieg des Wirkungsgrades und ermöglichen de Erläuterung einiger Nebenerscheinungen, die am Verhalten der gefüllten Kolonnen festgestellt wurden.
Vom qualitativen Standpunkt wird auch der Einfluss anderer Parameter auf die Wirksamkeit der gerüttelten Rektifikationskolonnen und die Möglichkeiten erörtert, die sich sowohl für die Forschung als auch die Anwendung der gerüttelten Kolonnen erschliessen.

Rev. Chim, **18**, nr. 11, 1967, p. 683
D. K. 66.048.37.003.1

Gh. Bărbatu, I. Linţa, und C. Albu: **Lineare Programmierung bei der Optimalwertreglung der Zusammensetzung von Chemikaliengemischen**

Die Verfasser beschreiben ein mathematisches. Optimalisierungsmodell für die Zusammensetzung eines Chemikaliengemisches mit Hilfe der linearen Programmeirung. Durch ein konkretes Beispiel wird die Optimlvariante der Gemische von Kalziumchlorid unterschiedlicher Konzentration in ungebundenem Chlor veranschaulicht. Das Verfahren kann auch bei anderen Arten chemischer Erzeugnisse verwendet werden, die durch das Vermischen von Komponenten verschiedener Qualität bereitet werden.
Die Ermittleung der Lösung für das angeführte mathematische Modell wird eingehend erläutert. Ein Vergleich mit den durch Erfahrung festgelegten Methoden führt zur Schlussfolgerung, dass die Anwendung der linearen Programmierung bei den Gemischen chemischer Produkte zu bedeutenden Einsparungen führt, und dass sie bei allen ähnlichen Fällen in der Industriepraxis mit Erfolg angewandt werden kann.

Rdv. Chim. **18**, nr. 11, 1967, p. 694
D.K. 681.142—52:661—186

SOMMAIRE

G. DEIXNER

Une préoccupation fondamentale de l'industrie moderne: l'amélioration et le contrôle de la qualité des products 645

A. MĂNCIULESCU

Considérations sur le mécanisme de la réaction de synthèse de l'urée..... 650

D. GRIGORIU et M. BOGDAN

L'évaluation des solvants et la séparation des hydrocarbures alkylbenzéniques de celles alkylnaphataléniques 661

A. RHOE

L'hydrogenation des hydrocarbures non-saturées 665

C. NICULESCU, G. KALMUȚCHI, D. HILOHI MARIA ECATERINA VASILACHE et ELIZA OPRESCU

Certaines observations préliminaires sur la stabilité thermique du système $CaCO_3$-Ag_2CO_3 671

CLARA SCHÖNBERGER, AL. KÖVENDI, MIHAELA VEZA et D. BREAZU

Réactions dans la série des halohydrines stéroïdiques 676

GH. MURĂREȚU, FL. NICOLA et S. SONTEA

L'élaboration et la coulée en pièces du bronze avec l'aluminium..... 679

EM. BRATU et F. GOTHARD

L'efficacité des colonnes de rectification à remplissage vibrées 683

I. STANCIU

Aspects techniques et économiques de l'élaboration des prealliages aux métaux non-ferreux..... 686

R. CÎMPEANU:

Nouveaux aspects et considérations concernant la formation et l'anticuisson des électrodes söderberg dans les fours électriques pour la îabrication du carbide 688

GH. I. BĂRBATU, I. LINȚA et C. ALBU

La programmation linéaire appliquée à l'optimisation de la composition des mélanges de produits chimiques..... 694

PROTECTION DU TLAVAIL

GH. CIUHANDU, V. RUSU et T. FĂGĂȘAN

Détermination du benzène, du toluène, de la naphtaline et de l'anthracène dans un mélange 697

DOCUMENTATION 700

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 707

A. Mănciulescu: **Considérations sur le mécanisme de la réaction de synthèse de l'urée.**

On analyse les principaux facteurs qui influencent la formation du carbamate d'ammonium et la décomposition du carbamate d'ammonium en urée et eau. On présente et on discute les relati ns de calcul concernant l'équilibre et la cinétique de la réaction de synthèse de l'urée. On indique en conclusion les conditions de travail dans les installations industrielles modernes.

Rev. Chim. **18**, nr. 11, 1967, p. 650
C.D. 547.495.2.07: 541.124

D. Grigoriu et M. Bogdan: **L'évaluation des solvants et la séparation des hydrocarbures alkylbenzéniques de celles alkylnaphtaléniques.**

L'article présente les résultats expérimentaux obtenus lors de la séparation de l' α-méthylnaphtalène de la fraction de diisopropylbeozènes hydrocarbures repésentatire de la serie des aleylnaphtalènes et des alkylbenzènes. On a utilisé sept solvants principaux (polaires) et cinq solvants secondaires (non-polaires).
Sur la base des données présentées, on arrive à la conclusion que le comportement relatif des paires de solvants pour la séparation mentionnée peut être exprimé par une seul valeur, appelée par les auteurs « facteur d'efficience », qui est égal avec le produit entre le carré de la sélectivité et le coefficient de distribution de l'α-méthylnaphtalène. Le facteur d'efficience représente un critère d'évaluation des solvants, qui peut être réalisée par un nombre réduit de déterminations expérimentales et qui contient les éléments majeurs à même de déterminer le coût du processus d'extraction.

Rev. Chim. **18**, nr. 11, 1967, p. 661
C.D. 66.062: 547.652.2

A. Rhoe: **L'hydrogénation des hydrocarbures non-saturées**

L'article discute les aspects les plus importants des réactions d'hydrogénation des hydrocarbures non saturées. Des données récentes sont fournies au sujet des aspects thermodynamiques et cynétiques de ces réactions et des principales applications industrielles. On indique les principaux objectifs des études et on discute certains aspects controversés de la sorption chimique et du mécanisme de réaction.

Rev. Chim. **18**, nr. 11, 1967, p. 665
C.D. 542.941: 547.31

Clara Schönberger, Al. Kövendi, Mihaela Veza et D. Breazu **Réactions dans la série des halohydrines stéroïdiques**

Les auteurs étudient les effets du solvant, de la température, de la concentration et de l'agent basique sur la formation de la 16, 17-epoxi-5-pregnène-3-01-20-one, à partir du 16-chlore-, 16-bromê-, respectivement 16-iode-5-pregnène-3 17-diol-20-one.
On fait également certaines considérations sur la vitesse d'hydrolyse des groupements formil, acéti et benzoil de la position 3, comparée à la vitesse de clôture du cycle 16, 17-époxidique.

Rev.Chim. **18**, nr. 11, 1967, p. 676
C.D, 547.92: 541.124

Em. Bratu et F. Gothard: **L'efficacité des colonnes de rectification à remplissage vibrées**

Les auteurs présentent certains aspects des effets produits par la vibration axiale des colonnes de rectification à remplissage. Les essais furent effectués sur une colonne au diamètre de 32 mm, longue de 300 mm, remplie d'anneaux Raschig de verre au diamètre de 4 mm, dans le domaine des fréquences de 15 à 50 Hz et des amplitudes de 0,5 à 4,0 mm, dans tout le domaine de vaporisation jusqu'à la limite de noyage, en utilisant le mélange n-heptane-toluène.
Les résultats obtenus font ressortir une augmentation importante de l'efficacité (NTU) et permettent l'explication de certains phénomènes secondaires observés dans le comportement des colonnes à remplissage.
On discute qualitativement l'influence d'autres paramètres sur l'efficacité des colonnes de rectification soumises aux vibrations et les possibilités des colonnes vibrées autant dans le domaine de la recherche que dans celui des applications pratiques.

Rev. Chim. **18**, nr. 11, 1967, p. 683
C.D. 66.048.37.003.1

Gh. I. Bărbatu, I. Linta et C. Albu **La programmation linéaire appliquée à l'optimisation de la composition des mélanges de produits chimiques**

Les auteurs exposent un modèle mathématique concernant l'optimisation à l'aide de la programmation linéaire de la composition d'un mélange de produits chimiques. On présente un exemple concret ayant trait à l'optimisation des mélanges de composants à base de chlorure de calcium aux différentes concentrations en chlore libre. La méthode peut être également appliquée à d'autres assortiments de produits chimiques préparés en mélangeant des composants de différentes qualités.
On présente d'une manière détaillée, le mode de calcul pour l'obtention de la solution du modèle mathématique présenté.
Il résulte de la comparaison avec les procédés établis empiriquement que l'application de la programmation linéaire aux mélanges de produits chimiques représente une source importante d'économies' dont l'utilisation dans la pratique industrielle s'impose en présence de problèmes similaires.

Rev. Chim. **18**, nr. 11, 1967, p. 694
C.D. 681.142—52: 661—184

G. Deixner

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

O PREOCUPARE DE BAZĂ A INDUSTRIEI MODERNE: ÎMBUNĂTĂȚIREA ȘI CONTROLUL CALITĂȚII PRODUSELOR

„.....îmbunătățirea continuă a calității produselor este una din condițiile de bază de care depinde progresul rapid al industriei noastre chimice.....“

(Din cuvîntarea tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al C.C. al P.C.R., la Consfătuirea pe țară a lucrătorilor din industria chimică)

Una dintre cele mai importante caracteristici ale producției moderne este preocuparea continuă pentru creșterea calității produselor.

În societatea socialistă, lupta pentru îmbunătățirea calității produselor constituie o necesitate obiectivă, rezultată din cerințele economice ale acestei orînduiri.

În raportul C.C. al P.C.R. prezentat la Congresul al IX-lea al Partidului Comunist Român se arată că „în anii ce urmează este necesar să se intensifice în toate ramurile economiei naționale acțiunea de îmbunătățire sistematică a calității produselor, de ridicare a caracteristicilor lor tehnice și economice. Aceasta pentru satisfacerea nevoilor de producție și de consum, creșterea eficienței economice a industriei și pentru a face ca mărfurile românești să fie competitive pe piața externă“.

Colectivele de muncă din unitățile industriei chimice au obținut succese în îmbunătățirea calității produselor. Se fabrică noi sortimente cu caracteristici îmbunătățite, comparabile cu nivelul calitativ mondial.

Îmbunătățirea continuă a calității produselor în toate ramurile economiei naționale are efecte multiple, ea influențînd pozitiv dezvoltarea întregii economii naționale și condițiile de trai ale fiecărui om al muncii. Ridicarea calității produselor are efecte favorabile asupra tuturor domeniilor activității economice, asigură satisfacerea mai bună a cerințelor mereu crescînde ale oamenilor muncii, desfacerea mai rapidă a produselor, obținerea de resurse, suplimentare pentru export. Îmbunătățirea calității produselor duce la realizarea de economii în muncă, la folosirea mai bună a capacităților de producție, a materiilor prime și a materialelor. Într-adevăr, produsele de calitate superioară satisfac mai complet necesitățile economiei naționale și ale populației, au parametri tehnici și economici superiori, au o durată de funcționare și de folosință mai îndelungată. Produsele de calitate superioară corespund mai bine gusturilor și cerințelor consumatorilor.

★

Vorbind de importanța calității produselor, este poate indicat să se dea cîteva noțiuni sumare privitoare la definirea calității producției. În „Capitalul“ Karl Marx a arătat că marfa este un obiect care, prin proprietățile sale, poate să satisfacă anumite nevoi ale omului. Utilitatea produsului este determinată de proprietățile naturale ale acestuia, calitatea lui putînd fi caracterizată prin totalitatea acestor proprietăți. Numai unele dintre ele determină însă calitatea produsului și fac ca produsul să poată corespunde destinației sale; acestea se numesc caracteristici ale calității.

În economia socialistă, proprietățile care determină calitatea produselor trebuie să reflecte cele mai noi cuceriri ale progresului tehnic și să corespundă destinației stabilite prin plan a produselor în cauză. Deci, s-ar putea încerca definirea calității produselor prin însușirea lor de a corespunde întrutotul destinației lor, de a fi în concordanță cu nevoile economiei naționale și cu exigențele crescînde ale oamenilor muncii.

Caracterizarea unui produs este o problemă complexă. Produsul și calitatea lui se caracterizează prin mai multe însușiri, proprietăți, parametri. Pentru ca un produs să poată fi considerat corespunzător, trebuie avute în vedere însușirile lui care îi determină valoarea de întrebuințare, ceea ce constituie criteriul de apreciere a gradului în care el corespunde nevoilor economiei naționale și cerințelor consumatorilor. Toate acestea se pot stabili pe baza studierii comportării produselor la consumator, în condițiile tehnologice de exploatare, în procesul utilizării lor.

Criteriul de apreciere a calității produselor chimice este foarte diferit; astfel, la produsele chimiei de bază, ale chimiei de sinteză, la îngrășăminte, criteriul principal pentru aprecierea calității îl constituie concentrația, puritatea, conținutul în substanță activă etc. În cazul unui colorant, calitatea se exprimă atît prin caracteristicile tinctoriale (nuanța, intensitatea culorii, strălucirea etc.) cît și prin rezistența la acțiunea diverșilor factori (lumină, apă etc.), a vopsirilor obținute. De asemenea, la această clasă de produse, o mare importanță o poate prezenta simplitatea procesului de vopsire cu o anumită clasă de coloranți. Astfel, vopsirea cu coloranții indantrenici, care este foarte greoaie, restrînge domeniul de aplicare a acestora, deși din punctul de vedere al calității vopsirilor obținute coloranții indantrenici se situează pe primele locuri, indeosebi în ceea ce privește rezistențele la lumină și spălare.

Aceste exemple arată că noțiunea de calitate este foarte complexă, și stabilirea criteriilor de apreciere a

calității este legată de dificultăți, apărînd deosebiri specifice de la caz la caz.

Nivelul atins de calitatea producției într-o anumită etapă nu este fixat pentru totdeauna. O dată cu creșterea necesităților economiei și cu sporirea exigenței maselor consumatoare, o anumită calitate a produselor — considerată la un moment dat superioară — devine nesatisfăcătoare. Fenomenul acesta se datorește, în primul rînd, progresului tehnic neîncetat care acționează asupra calității produselor, în sensul că aceasta trebuie să satisfacă cerințele și exigențele mereu crescînde. Această adaptare continuă a calității reliefează, de fapt, caracterul dinamic al acestei noțiuni.

Importanța calității crește datorită perfecționării continue a tehnicii și exigențelor crescînde ale beneficiarilor, ca urmare a unui nivel de trai din ce în ce mai ridicat.

Îmbunătățirea calității produselor, prin elaborarea și aplicarea unor măsuri eficiente în toate fazele procesului de concepție, proiectare și producție, constituie o preocupare de prim ordin în majoritatea țărilor industriale.

În toate țările problemei calității i se acordă o atenție deosebită, aceasta reieșind din faptul că în foarte multe întreprinderi controlul calității producției indiferent de forma organizatorică pe care o îmbracă, depinde direct de conducerea întreprinderii.

În afară de măsurile aplicate în cadrul întreprinderilor, numeroase organizații naționale și internaționale se preocupă de problema calității produselor. Aceste organizații elaborează metode raționale de perfecționare a produselor de producție și de organizare a controlului calității pe baze științifice.

În concepția modernă, controlul calității are rolul de a acționa și a interveni atît preventiv, cît și operativ, pentru a asigura calitatea produsului final. Cu alte cuvinte, controlului de calitate i se atribuie un rol creator, sarcina de a preveni orice defecțiune a producției.

Cîmpul de acțiune a controlului de calitate începe din momentul conceperii procesului de producție, preocupîndu-se de proiectarea sau achiziționarea echipamentului de producție corespunzător, de aprovizionarea cu materii prime și materiale de calitate, se desfășoară pe tot parcursul fabricației și se încheie de obicei, la expedierea produselor. În multe cazuri, controlul de calitate continuă în timpul perioadei de garanție și se exercită la client prin anumite servicii speciale.

Calitatea obținută depinde numai de modul în care au fost respectate condițiile de execuție și a fost respectată disciplina tehnologică.

Pentru continua îmbunătățire a acestei activități, în ultimii ani au fost elaborate, în diferite țări, o serie de măsuri și metode privind organizarea și funcționarea organelor de control al calității, precum și procedeele practice de efectuare a controlului. Astfel, în Republica Socialistă Cehoslovacă în anul 1964 au fost preconizate măsuri pentru crearea unor servicii complexe, a căror principală funcție constă în coordonarea eforturilor tuturor compartimentelor întreprinderii pentru ridicarea calității produselor. În Republica Populară Polonă s-a organizat o acțiune sub lozinca „caracterul modern și calitatea produselor sînt inseparabile", aplicîndu-se concepția după care problema calității trebuie privită în mod complex, deoarece numărul factorilor de care depinde calitatea produselor este foarte mare.

Rolul controlului tehnic de calitate constă în apărarea pieții împotriva produselor de calitate inferioară. Problema calității nu se rezolvă însă prin sporirea personalului de control, ci prin alegerea corespunzătoare a cadrelor, prin repartizarea lor rațională în întreprindere, prin înzestrarea lor cu aparate de măsură și control, prin precizarea drepturilor și obligațiilor lor.

Important este controlul preventiv al materiilor prime și cel interfazic pe fluxul fabricației; cu cît aceste controale vor fi executate mai cu grijă cu atît mai eficace va fi controlul final.

În general, în toate țările se manifestă următoarele tendințe privind organizarea controlului calității:

— se pune accent pe controlul pregătirii producției și a desfășurării acesteia;

— în centrul atenției stă luarea de măsuri pentru prevenirea fabricării produselor de calitate necorespunzătoare prin înlăturarea cauzelor care le pot provoca.

Astfel, în întreprinderile din Franța, măsurile pentru asigurarea calității nu se limitează la controlul tehnic între operații sau la controlul final, ci la un caracter complex, cuprinzînd activitatea întregii întreprinderi.

În întreprinderi există, în subordinea directorului general, doi directori, unul pentru problemele producției, iar celălalt pentru problemele calității. În subordinea acestuia din urmă există un serviciu de control și inspecție și un serviciu pentru asigurarea calității. Serviciul de control și inspecție se ocupă, în faza pregătirii producției, de controlul calității materiilor prime și semifabricatelor cumpărate, de controlul mașinilor etc., iar pe parcursul producției execută controlul interfazic și controlul final al produselor finite. Serviciul pentru asigurarea calității are atribuții ample, de coordonare a activității tuturor compartimentelor întreprinderii care au o influență asupra calității produselor.

Prin intermediul serviciilor tehnico-comerciale, întreprinderea ține o legătură permanentă cu beneficiarii, semnalînd cerințele lor mai ales în ceea ce privește produsele noi și îmbunătățirea celor existente. Dacă există convingerea că fabricarea unui produs nou este indicată, se studiază piața internă și externă, prin intermediul serviciului pentru prospectarea pieței. Dacă rezultatele acestui studiu sînt favorabile, serviciile de proiectare, dezvoltare și planificare elaborează documentația de producție. Apoi se elaborează tehnologia, se comandă materiile prime și semifabricatele. Serviciul prețului de cost participă la această acțiune cu calcule privind rentabilitatea produsului nou.

Pe baza contractului permanent cu beneficiarii, serviciul pentru asigurarea calității ia măsuri pentru desfășurarea unei activități în vederea perfecționării continue a produselor curente, astfel încît beneficiarii primesc același produs, însă în continuă perfecționare.

În S.U.A. s-au organizat servicii speciale care se ocupă de latura metodologică a organizării controlului tehnic de calitate. Aceste servicii speciale, denumite „Staff Quality Control Department" (serviciul funcțional pentru controlul calității) activează independent de alte organe operative pentru controlul calității. Se consideră că aceste servicii trebuie să îndeplinească o serie de condiții: personalul lor să aibă timp suficient pentru studii și documentare și să nu fie legat de problemele curente ale producției, în așa fel încît să poată face cercetări și experimentări; activitatea lor să se caracterizeze prin mobilitate, avînd libertate de acțiune în întreprindere; personalul afectat să aibă o pregătire tehnică generală; să fie instruit în privința metodelor statistice de control, a metodelor de organizare, de culegere a datelor și de analiză; să aibă pregătire specială pentru introducerea modificărilor tehnice necesare în producție, în vederea ridicării calității produselor; să se asigure obiectivitatea lor.

Toate problemele privind controlul calității trebuie reglementate prin instrucțiuni scrise. Este foarte bine dacă totalitatea acestor instrucțiuni este cuprinsă într-un „cod" al calității.

În U.R.S.S. a început din anul 1958 organizarea, în întreprinderile industriale, a unor servicii speciale care se ocupă de siguranța în exploatare a produselor întreprinderii (slujba nadejnosti — serviciul siguranței în exploatare). În anul 1965 au funcționat asemenea servicii la mii de întreprinderi de pe întreg teritoriul U.R.S.S. Aceste servicii se preocupă în principal de: studierea comportării produselor la beneficiari, prin cercetări și conferințe cu participarea beneficiarilor; încercarea produselor la întreprinderea producătoare; înregistrarea defectelor și elaborarea de recomandări pentru prevenirea lor.

Pentru îmbunătățirea calității produselor se folosesc și serviciile unor instituții sau organe din afara întreprinderilor, care apreciază nivelul calitativ al proiectelor și produselor noi și dau sugestii în privința soluțiilor care trebuie adoptate. În acest sens, se poate recurge la institute de cercetări sau organe de stat, ceea ce este necesar, deoarece s-a constatat că unui lucrător din întreprindere îi scapă frecvent unele aspecte negative, din cauza rutinei, obișnuinței sau din alte cauze.

În U.R.S.S. s-a trasat Comitetului de Stat pentru Standardizare sarcina de a organiza un sistem unitar al inspecției de stat asupra calității produselor, cu următoarele atribuții: organizarea controlului calității la toate nivelurile; introducerea unui control sistematic asupra muncii și documentației tehnice în producție; îmbunătățirea metodelor de control al calității produselor; verificarea selectivă și atestarea calității produselor; omologarea prototipurilor și acordarea semnului calității; generalizarea experienței privind ridicarea calității la nivel mondial.

În Republica Democrată Germană există, ca organ central de stat, Oficiul German pentru Metrologie și Controlul Mărfurilor (Deutsches Amt für Messwesen und Warenprüfung), care are obligația să verifice circa 250 000 produse, să stabilească criteriile pentru aprecierea calității, să omologheze calitatea produselor, acordînd „semnul calității", și să verifice în producție respectarea calității produselor conform prototipului omologat.

În Marea Britanie, Consumer's Association (Asociația consumatorilor) are 1/2 milion membri și editează revista „Which" cu trei milioane de cititori. În decurs de șase ani de cînd există, această asociație a verificat peste 10 000 produse.

În R.F.G. există un institut particular pentru studierea consumului (Institut für Verbrauchsforschung). Se prevede înființarea unei unități de stat „Stiftung Warentest" (Fundația pentru verificarea mărfurilor), care ar avea menirea să informeze publicul despre valoarea obiectivă a mărfurilor și despre prețurile de pe piață.

În anul 1956 s-a înființat Organizația europeană pentru controlul calității (E.O.Q.C.) care, plecînd de la ideea că o abordare științifică și sistematică a problemei calității este folositoare atît consumatorului cît și producătorului, și-a axat activitatea pe promovarea controlului integral al calității. Scopul fixat în statutul organizației este de a propaga, a promova, a iniția, a răspîndi și a îmbunătăți prin toate mijloacele adecvate utilizarea și aplicarea controlului statistic al calității în particular și alte metode în general, cu scopul de a îmbunătăți calitatea și încrederea în produse, de a reduce costul și de a spori productivitatea pentru realizarea controlului desăvîrșit al calității produselor.

Organizația are ca membri zece organizații naționale și organizează conferințe anuale cu o tematică bine precizată din domeniul controlului de calitate. Numărul participanților la ultima conferință a fost de aproximativ 1 000, din 40 de țări. Ea dispune de „Centrul internațional de calitate" de la Rotterdam, care prin cursuri, asistență tehnică și reviste periodice împărtășește experiența cumulată în acest domeniu.

Similar sînt organizate Societatea americană pentru controlul calității (A.S.Q.C.) și Uniunea oamenilor de știință și inginerilor japonezi (J.U.S.E.).

Îmbunătățirea calității produselor nu este considerată numai ca o respectare a unor condiții tehnice dinainte stabilite, ci și ca perfecționare continuă a caracteristicilor utile ale produselor (randament, eficiență, siguranță în exploatare, durată în serviciu, ușurință în deservire, aspect etc.).

Grija pentru calitate se deplasează de la controlul final spre crearea unor asemenea condiții, încă în faza pregătirii producției, încît să nu poată rezulta decît produse de calitate superioară. S-a consolidat principiul „este mai ușor de prevenit decît de remediat". Grija pentru calitate începe cu studierea necesităților beneficiarilor și se încheie cu deservirea acestora în cursul exploatării sau al termenului de garanție al produsului livrat.

Grija pentru calitate este un element inseparabil al progresului tehnic, în ceea ce privește caracteristicile produselor și tehnologia de fabricație.

★

Desigur, și în industria chimică din țara noastră problema calității este tratată cu o atenție deosebită, cu atît mai mult cu cît industria chimică aprovizionează cu materii prime și materiale aproape toate sectoarele economice, și astfel calitatea produselor

chimice condiționează și influențează în final calitatea produselor sectoarelor beneficiare.

Pentru asigurarea unei calități superioare și îmbunătățirea permanentă a calității produselor chimice, Ministerul Industriei Chimice a elaborat un complex de măsuri, dintre care cele mai importante sînt:

— organizarea producției pe baza unor documentații tehnologice moderne, care trebuie să fie revizuite și îmbunătățite în permanență;

— organizarea judicioasă și desfășurarea cu multă exigență a controlului tehnic de calitate;

— menținerea standardelor și a normativelor de calitate la nivelul realizărilor, în pas cu progresul tehnic mondial;

— stabilirea unor planuri departamentale de îmbunătățire a calității produselor, cuprinzînd sarcini cantitative și calitative precum și măsurile tehnico-organizatorice care să asigure realizarea acestor sarcini;

— elaborarea, în cadrul acțiunii de organizare științifică a producției, a unor studii privind caracteristicile de bază ale produselor din țară, comparativ cu produsele similare de pe piața mondială, și stabilirea măsurilor pentru alinierea produselor românești cu cele străine.

Totuși aceste măsuri, nefiind duse la îndeplinire întotdeauna în mod satisfăcător, nu au înregistrat în prima perioadă rezultatele scontate, astfel:

Documentația tehnologică nu este întotdeauna ținută la zi, regulamentele de fabricație, procesele tehnologice nu sînt redactate în mod corespunzător și nu sînt verificate periodic și avizate de direcțiile generale.

Nu au fost încă elaborate regulamente de fabricație la unele linii de fabricație de mare importanță.

La multe unități de producție modificările aduse tehnologiei nu sînt incluse în procesele tehnologice și regulamentele de fabricație în vigoare.

Parametrii prescriși nefiind cunoscuți, deoarece nu sînt afișați la locurile de muncă, respectarea disciplinei tehnologice lasă de dorit, ceea ce constituie sursa cea mai frecventă de generare a produselor de calitate necorespunzătoare.

Aparatele de măsură și control și cele de analiză sînt descompletate și nefolosite, fapt ce se reflectă negativ în calitatea producției realizate.

Un factor extrem de important care concură la realizarea unor produse corespunzătoare exigențelor celor mai înalte este controlul tehnic de calitate, care trebuie să acționeze cu cea mai mare atenție și cu spirit critic, pe întreg parcursul procesului de fabricație, pornind de la recepționarea materiilor prime și terminînd cu finisarea și ambalarea produselor. Controlul trebuie făcut însă pe fiecare fază de fabricație, pe fiecare operație, și nu numai la sfîrșitul procesului de producție.

Pentru sublinierea răspunderii pe care o poartă pentru obținerea de produse de calitate superioară, controlul pe fazele de fabricație, așa-numitul control interfazic, revine factorilor de producție și se execută în laboratoarele de secție în scopul urmăririi mai bune a procesului tehnologic și pentru depistarea eventualelor abateri tehnologice, care printr-o intervenție operativă la timp să fie îndreptate. Caracteristica principală a acestui fel de control trebuie să fie operativitatea; de aceea, laboratoarele de secții sînt sau trebuie să fie înzestrate cu aparataj de analize rapide și precise, pentru a putea interveni cît mai rapid în remedierea abaterilor.

Controlul materiilor prime, al semifabricatelor și al produselor finite revine serviciului C.T.C., care are însă și sarcina de a verifica prin sondaje determinările făcute în cadrul controlului interfazic.

Responsabilitatea privind calitatea producției revine din plin întregului colectiv de muncă, în frunte cu șeful secției, deoarece rezultatul efortului lor comun se reflectă în calitatea produsului. Serviciul C.T.C. veghează îndeosebi pentru a evita livrarea unor produse necorespunzătoare.

Preocuparea pentru calitate trebuie trezită printr-o muncă de educație perseverentă, care își dă rezultatele în timp; de aceea nu trebuie lăsată nefolosită nici o ocazie pentru a trezi și întări conștiința colectivului în preocuparea pentru calitate.

În cadrul unităților Ministerului Industriei Chimice controlul tehnic de calitate este organizat în bune condiții în ceea ce privește personalul și în parte dotarea materială. Trebuie ridicat însă nivelul exigenței, care la unele întreprinderi mai lasă de dorit, aducînd prejudicii serioase, materiale și morale, mărcii fabricii.

Înființarea recentă a Inspectoratului general de stat pentru controlul calității produselor destinate exportului are ca scop, pe lîngă ridicarea nivelului calitativ al produselor românești pe piața mondială, și îmbunătățirea modului de lucru al organelor de control din unitățile productive în ceea ce privește creșterea exigenței și mărirea eficienței muncii de control.

Pentru ridicarea continuă a calității produselor, un rol activ îl are standardizarea. Standardele și normele cuprind proprietățile tehnice, tehnologice, economice ale celor mai importante produse. Realizarea acestor proprietăți constituie o obligație legală. Normativele de calitate sînt în continuă dezvoltare și astfel constituie un factor activ în îmbunătățirea sistematică a produselor. Menținerea în vigoare a unor normative depășite constituie o frînă în lupta pentru o calitate superioară.

Pentru urmărirea dinamicii caracteristicilor calitative ale produselor s-a introdus evidența obligatorie lunară a realizării nivelurilor acestor caracteristici. Analiza acestor evidențe a scos la iveală un număr mare de produse care realizează caracteristici mult îmbunătățite față de normativele de calitate în vigoare, fără ca unitățile producătoare să treacă la îmbunătățirea lor. Există normative de calitate nerevizuite de peste zece ani (monoclorbenzen), cu toate că s-au construit instalații noi, cu performanțe mult îmbunătățite.

Există încă produse care nu au normative de calitate fixate (de exemplu rețelele cord), ceea ce influențează negativ preocuparea pentru o calitate superioară.

Planul departamental de îmbunătățire a calității produselor a fost elaborat prima dată pentru anul de plan 1965 și a constituit un ghid binevenit în muncă, reușind să imprime — la început mai greu

dar apoi tot mai bine — o preocupare sistematică pentru calitate, punînd baza evoluției în perspectivă a calității produselor.

Urmărind în timp atît evoluția realizării unor caracteristici îmbunătățite (sarcini calitative) cît și creșterea volumului de producție de calitate superioară (sarcini cantitative), s-a trezit și s-a mărit interesul pentru această latură a muncii, ducînd la îmbunătățirea nivelului calitativ, exprimată fie prin creșterea ponderii producției de calitate superioară în volumul total al producției, fie prin atingerea unor valori mult mărite ale caracteristicilor de bază ale produselor.

Totuși, la fixarea sarcinilor, fie din lipsa de evidență a evoluției realizărilor la unități și direcții generale, fie din alte motive, nivelurile înscrise în plan de multe ori au fost inferioare realizărilor efective și posibilităților instalațiilor.

Desigur, pe lîngă aceste măsuri și acțiuni s-au inițiat și altele, dintre care se va aminti numai urmărirea comportării produselor la beneficiari, în condițiile tehnologice de exploatare a acestora, care poate furniza foarte multe indicații pentru munca de îmbunătățire a calității. În acest sens s-au făcut deplasări la marii beneficiari, dîndu-se asistență tehnică la asimilarea unor produse noi sau la eliminarea unor deficiențe apărute (de exemplu aplicarea vopselelor poliuretanice, a adezivilor ureoformaldehidici, prelucrarea PVC, coloranți) și s-au organizat consfătuiri cu participarea unui cerc larg de beneficiari (anvelope, celofibră, relon, PVC). Contactul strîns cu beneficiarii a constituit un factor important în eliminarea deficiențelor calitative.

Aspectele muncii pentru o calitate superioară sînt multe și de o mare diversitate; în unele sectoare progresele și realizările sînt mai bune, în altele însă mai este mult și perseverent de lucrat pentru a pune în valoare reală posibilitățile puse la dispoziția noastră.

Este cunoscută de mult orientarea statornică a Partidului Comunist Român spre mobilizarea tuturor posibilităților de care dispun țara noastră, pentru realizarea produselor în toate ramurile economiei la un nivel calitativ superior, ținînd seamă de cele mai bune realizări pe plan mondial.

La Consfătuirea pe țară a lucrătorilor din industria chimică, tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al C.C. al P.C.R., a subliniat că ... „lupta pentru ridicarea calității tuturor produselor chimice românești la nivelul produselor similare pe plan mondial este o îndatorire de onoare, o obligație patriotică a tuturor oamenilor muncii din întreprinderile chimice". Acestei mobilizări, colectivele de muncă din unitățile industriei chimice îi răspund cu mare însuflețire și se angajează să muncească mereu pentru ridicarea continuă a nivelului calitativ al produselor, pentru îndeplinirea exemplară a sarcinilor izvorîte din hotărîrile Congresului al IX-lea al P.C.R.

Bibliografie

1. Juran, J. M. Quality Control Handbook. N. Y., Hill Book Comp., 1962.
2. Rancu, N. și Tövissi, L. Analiza statistică matematică a calității producției industriale. Editura științifică 1964.
3. Enrick, N. L. Qualitätskontrolle im Industriebetrieb. München R. Oldenburg, 1961.
4. Larrieu, J. Le contrôle statistique de la qualité. Paolo Oringhieri Paris, Dunod, 1963.
5. Teillac, M. Le contrôle tehnique de qualité. Edition de l'entreprise moderne, Paris, 1961.
6. * * * Realizări recente privind organizarea controlului tehnic al calității produselor. Institutul central de documentare tehnică, București 1966.

La Uzinele de produse sodice Ocna Mureș, a intrat în funcțiune, cu 16 zile înainte de termen, noua fabrică de bicarbonat de sodiu. Aici se produce bicarbonat de sodiu alimentar, farmaceutic, tehnic și pufos la nivelul cerințelor pentru export. Față de vechea fabrică care producea numai 6 000 t an, noua fabrică produce anual 11 000 t.

Instalația intrată în funcțiune a fost proiectată de inginerii și tehnicienii uzinei care datorită experienței acumulate în acest domeniu au reușit să îmbunătățească simțitor procesul tehnologic față de vechea instalație.

La instalațiile de acid azotic de la Combinatul de îngrășăminte cu azot, Piatra Neamț, Combinatul chimic Craiova și Combinatul de îngrășăminte chimice Tg. Mureș nu se realiza capacitatea de producție proiectată de 5,6 t acid azotic 50% pe oră (exprimat în monohidrat). Prin îmbunătățiri aduse tehnologiei — adaos de aer îmbogățit în oxigen la soba de ardere a amoniacului, precum și prin găsirea posibilității de a se introduce o cantitate mai mare de amestec amoniac-aer, producția de acid azotic a crescut pe agregat de la 5,1 la 6,25 și tendința la 6,50 t.

Îmbunătățirile aduse procesului tehnologic au ca efect economic creșterea producției de azotat de amoniu. Numai la Combinatul de îngrășăminte cu azot Piatra Neamț se obține anul acesta un plus de producție de 11 000 t azotat de amoniu.

La Combinatul chimic Borzești se fac cercetări și experimentări pe șarje industriale în vederea încadrării produsului detoxan la nivelul standardelor străine. Se urmărește, de asemenea, asigurarea unei tehnologii de fabricare a pulberilor umectabile pe bază de detoxan cu o concentrație în substanță activă de 50—80%. Paralel se tinde și spre îmbunătățirea calității monoclorbenzenului, materie primă utilizată la fabricarea detoxanului. Se studiază posibilitatea obținerii unui produs concentrat de hexacloran cu circa 40% gama. În acest scop se va proceda la modernizarea instalației de monoclorbenzen, pe linia unei automatizări avansate, ceea ce va asigura realizarea constantă a unui produs de calitatea I-a ca și un spor de producție care pînă în anul 1970 va fi de 1 200 t.

Specialiștii combinatului se preocupă și de fabricarea unor fungicide noi cum ar fi captanul și faltanul cu largi posibilități de utilizare în pomicultură și viticultură, excelenți înlocuitori ai zemei bordeleze, cu mare economie de cupru.

Colectivul Institutului de proiectări pentru industria chimică anorganică și a îngrășămintelor—IPRAN—a obținut succese importante în proiectarea instalațiilor noi, urmărindu-se adoptarea celor mai moderne tehnologii. Este cazul liniilor de fabricație de capacități mărite la amoniac, azotat de amoniu, uree, acid sulfuric. Totodată, au fost puse în valoare spațiile disponibile și unele rezerve existente pe platformele industriale, preconizîndu-se soluții raționale pentru dezvoltarea producției la uzinele de produse sodice de la Govora, Ocna Mureș, Uzina de superfosfați și acid sulfuric Năvodari, Combinatul de îngrășăminte chimice Turnu-Măgurele. Recent s-a încheiat studiul asupra efectelor tehnico-economice ce se pot obține prin folosirea elementelor noi în construcția instalațiilor de acid sulfuric și trecerea la realizarea unor linii tehnologice mai mari de 200 000 t/an, cu rezultate economice mult superioare față de liniile de 100 000 t.

Atenția proiectanților se îndreaptă spre reducerea prin proiectare a suprafețelor de teren necesare pentru construirea noilor instalații. La Combinatul de îngrășăminte chimice Tr. Măgurele, de exemplu, gradul de ocupare al terenului la primele trei etape de construcție a fost de 47%. În etapa IV-a, în curs de realizare, el a crescut la 57%, iar pentru etapa V-a care se află în faza de studiu și proiectare, acest grad va atinge 60%.

Un principal obiectiv în activitatea de proiectare este diminuarea consumului de metal. Pe această cale au fost elaborate noi soluții care au dus la realizarea unor importante economii. În acest fel, s-a putut reduce cantitatea de circa 7 500 t construcții metalice prevăzută în studiul tehnico-economic pentru dezvoltarea Combinatului chimic Craiova, la numai 4 500 t.

Anişoara Mănciulescu

CONSIDERAŢII PRIVIND MECANISMUL REACŢIEI DE SINTEZĂ A UREEI

Formarea carbamatului de amoniu

Carbamatul de amoniu se formează printr-un contact simplu între amoniac şi bioxid de carbon:

$$CO_2 + 2\ HN_3 \rightleftarrows C{=}O \quad (ONH_4,\ NH_2) \qquad (1)$$

Cînd cei doi reactanţi sînt uscaţi, se formează numai carbamat de amoniu, indiferent de proporţiile relative ale celor doi componenţi.

În prezenţa apei, se formează mai mulţi componenţi, în funcţie de cantitatea de apă, de temperatura sistemului, de presiunile parţiale ale amoniacului, ale bioxidului de carbon şi ale apei deasupra fazei lichide. Pînă la 60°C se formează cinci componenţi, care există în faza solidă:

$$HNH_4CO_3;\quad (NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O;\quad (HNH_4CO_3)_2(NH_4)_2CO_3;$$

$$HNH_4CO_3 \cdot NH_2\ CO_2{-}NH_4;\quad NH_2\ CO_2NH_4{-}$$

La temperaturi mai mari de 60°C, partea dizolvată este în mod predominant carbamat de amoniu, care se transformă în uree pe măsură ce temperatura creşte. Transformarea în uree devine evidentă la temperaturi care depăşesc 130°C şi la presiuni mai mari decît presiunea atmosferică. Un model tridimensional al fazei de echilibru a acestui sistem a fost construit pe baza datelor lui T e r r e s şi B e h r e n s (fig. 1) [7, 8].

Viteza sau debitul de formare a carbamatului de amoniu din amoniac şi bioxid de carbon, la valori date ale presiunii, creşte pînă la un maxim şi apoi descreşte pe măsură ce temperatura se apropie de un punct la care presiunea de disociaţie a carbamatului de amoniu egalează presiunea dată [3]. În acest punct, viteza de formare a carbamatului de amoniu este zero (fig. 2), [3].

După F r è j a q u e s [3], toate celelalte condiţii fiind menţinute constante, viteza de formare a carbamatului de amoniu creşte cu pătratul presiunii.

Algebric, F r è j a q u e s exprimă rezultatele încercărilor prin următoarele relaţii [3]:

$$x = aS\,(P^2 - P^2_1) \qquad (2)$$

şi

$$\lg a = B - \frac{530}{T}, \qquad (3)$$

în care:

x reprezintă greutatea de carbamat formată pe oră, g;
S — suprafaţa carbamatului depus, cm²;
P — presiunea de lucru, at;
P_1 — presiunea de echilibru la temperatura T;
T — temperatura, °K;
B — o constantă care depinde de natura suprafeţei de depunere şi care variază între 0,35 şi 0,40.

Reacţia de formare a carbamatului de amoniu este puternic exotermă, căldura de reacţie fiind de 36 300 cal/mol la volum constant şi 37 700—38 060 cal/mol la presiune constantă, plecînd de la amoniac gazos şi bioxid de carbon gazos.

Energia de activare a reacţiei de formare a carbamatului de amoniu este de circa 2 420 cal/mol [7].

La presiune constantă, viteza de formare a carbamatului de amoniu creşte cu temperatura.

Viteza de formare a carbamatului de amoniu, ca şi producţia de carbamat de amoniu, sînt favorizate de temperaturi şi de presiuni ridicate. Conform datelor lui C a m b o n [2], pe baza amestecului stoichiometric amoniac — bioxid de carbon, randamentul de producţie al carbamatului de amoniu la echilibru, la presiunea de 165 at, creşte de la 40,8% la 106°C la 51% la 221°C (tabela 1).

Carbamatul de amoniu — într-un tub închis ermetic — se topeşte la 145°C, dar numai sub presiuni înalte. La presiuni obişnuite carbamatul de amoniu nu se topeşte, ci sublimează chiar la temperaturi mai coborîte de 60°C. Vaporii rezultaţi din carbamatul de amoniu sînt practic constituiţi numai din

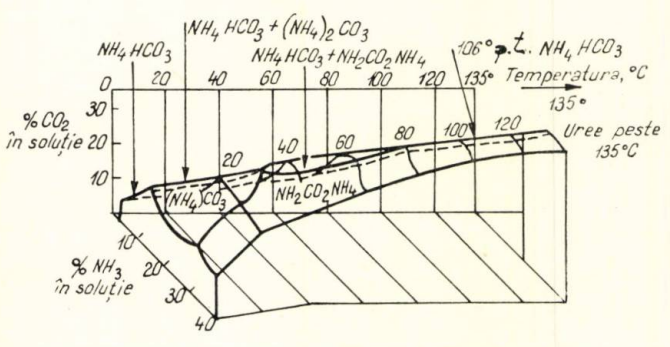


Fig. 1. Model pentru echilibrul de fază (datele lui Terres şi Behrens).

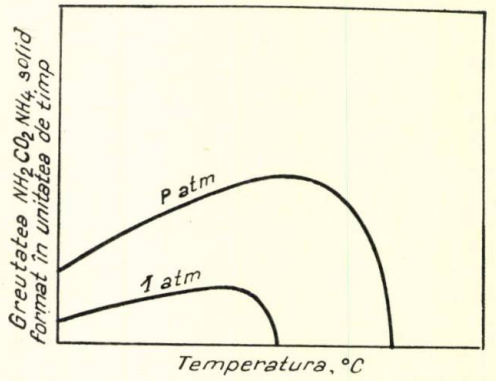


Fig. 2. Viteza de formare a carbamatului de amoniu solid.

amoniac şi bioxid de carbon, datorită disocierii foarte rapide a carbamatului de amoniu:

$$NH_2CO_2NH_4 \rightleftarrows 2NH_3 + CO_2. \quad (4)$$

Din acest motiv, — în literatura de specialitate — presiunea de vapori a carbamatului de amoniu este numită presiune de disociaţie.

Tabela 1

RANDAMENTUL DE FORMARE A CARBAMATULUI DE AMONIU DIN AMESTECUL STOICHIOMETRIC AMONIAC – BIOXID DE CARBON LA 165 AT

Temperatura, °C	Randamentul, %
106	40,8
160	41,4
170	46,0
200	48,0
221	51,0

Presiunea de disociaţie a carbamatului de amoniu uscat a fost determinată de diferiţi cercetători [7, 8].

Pînă la 175°C şi 140 at rezultatele sînt concordante, şi relaţia presiune-temperatură este conform următoarei ecuaţii [7]:

$$\log P = 11{,}1448 - \frac{2\,741{,}9}{T} \quad (5)$$

în care:

P este presiunea de disociaţie, mm Hg;

T — temperatura, °K.

Datorită faptului că se caracterizează printr-o presiune ridicată de disociaţie, carbamatul de amoniu se formează mai ales sub presiune înaltă şi în absenţa apei sau în prezenţa unei cantităţi mici de apă. În prezenţa unei cantităţi mai mari de apă, o parte din amoniac şi bioxid de carbon formează carbonatul de amoniu după reacţia:

$$2\ NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3. \quad (6)$$

Carbonatul de amoniu este complet inutil în sinteza ureei; tendinţa de formare a carbonatului de amoniu este de altfel foarte mult redusă la temperaturi şi presiuni ridicate sau în prezenţa unui exces de amoniac.

În fabricaţia industrială rezultă că este raţional ca instalaţia să fie operată la presiunea cea mai înaltă posibil şi la cea mai înaltă temperatură, compatibilă cu această presiune, pentru a se obţine un randament ridicat de carbamat de amoniu, a cărui formare determină un randament ridicat de uree.

Rămîne însă de subliniat faptul că temperatura trebuie menţinută sub punctul la care presiunea de operare se apropie de presiunea de disociaţie a carbamatului de amoniu, pentru a se evita micşorarea conţinutului de carbamat de amoniu în faza lichidă şi deci micşorarea randamentului de uree.

Conversia carbamatului de amoniu în uree

Dacă se încălzeşte carbamat de amoniu într-un vas închis, o parte se disociază şi, dacă gradul de umplere a vasului este suficient de ridicat, presiunea produsă blochează disociaţia celeilalte părţi, care se deshidratează în mod spontan, formînd uree. Reacţia de conversie începe la o temperatură de 80°C, viteza de reacţie crescînd cu temperatura şi devenind intensă la temperaturi mai mari de 130°C.

Carbamatul de amoniu este transformat în uree conform ecuaţiei:

$$NH_2CO_2NH_4 \rightleftarrows CO(NH_2)_2 + H_2O - 7\,700 \text{ cal}. \quad (7)$$

După Frèjaques, această deshidratare se produce numai în fazele solidă şi lichidă, şi nu în faza gazoasă. Tendinţa generală este să se considere că reacţia de formare a ureei (deshidratare a carbamatului de amoniu) se produce în faza lichidă, deşi sînt cercetători care confirmă formarea ureei şi în faza gazoasă, teorie susţinută, de exemplu, de cercetătorul japonez Kiyama [5]. Acesta a analizat viteza de formare a ureei prin introducerea bioxidului de carbon cu presiune mare în amoniac, într-un anumit raport molar, urmărind modificarea presiunii în funcţie de timp. Experienţele au fost realizate la o presiune mai mică decît presiunea de disociaţie a carbamatului de amoniu, condiţii în care este exclusă formarea carbamatului de amoniu; analizînd substanţele din interior, Kiyama susţine că a găsit totuşi şi uree.

La majoritatea sărurilor organice, această deshidratare cu formare de amidă nu este niciodată totală, ci echilibrată. Reacţia duce în final la un amestec complex de uree, apă, carbamat de amoniu netransformat şi carbonaţi de amoniu, proveniţi din acţiunea apei formate asupra carbamatului de amoniu. La temperaturi mai mari de 60°C, amestecul conţine în special numai carbamat de amoniu.

Reacţia de conversie a carbamatului de amoniu în uree este endotermă; reacţia de formare a carbamatului de amoniu este puternic exotermă; reacţia globală de formare a ureei este exotermă, căldura de reacţie netă fiind de 38 000—7 700 = = 30 300 cal. [7, 8].

Influenţa temperaturii asupra conversiei carbamtului de amoniu în uree

Influenţa temperaturii asupra conversiei carbamatului de amoniu în uree a fost analizată de mulţi cercetători, care au publicat datele în literatura de specialitate.

Pentru a ilustra influenţa temperaturii asupra conversiei carbamatului de amoniu, Clark [4] a realizat o serie de experienţe, pornind de la carbamat de amoniu solid introdus într-o autoclavă, care la începutul experienţelor se găsea la presiunea atmosferică şi la temperatura camerei. Clark a conchis că pentru acelaşi timp de retenţie în autoclavă, pînă la o temperatură de 200°C, randamentul de formare a ureei creşte cu temperatura (tabela 2).

O serie de cercetători au arătat că în jurul temperaturilor de 180—200°C randamentul de formare a ureei trece printr-un maxim. Existenţa acestui maxim a fost mult controversată de diverşi autori. Cercetătorul japonez E. Oţuka [6] susţine că acest fenomen se produce numai cînd se pleacă de la carbamat de amoniu pur, şi nu de la amoniac şi bioxid de carbon; de asemenea, acelaşi autor arată că în cazul unor experienţe în care materia primă se introduce treptat în autoclavă, la o presiune fixă (mai mare decît presiunea de echilibru) şi la un grad maxim de umplere, nu se sesizează existenţa unui punct maxim.

E. Oţuka consideră acest punct maxim ca un fenomen aparent şi dă următoarele explicaţii:

a) Prin ridicarea bruscă a temperaturii în autoclavă, carbamatul de amoniu în stare solidă se topeşte, şi faza gazoasă tinde să atingă condiţiile de echilibru în raport cu faza lichidă. Paralel cu producerea ureei, presiunea de echilibru deasupra fazei lichide se modifică de asemenea, fiind necesară trecerea unei perioade de timp pentru ca faza gazoasă să atingă echilibrul în raport cu faza lichidă. Pe de altă parte, o dată cu creşterea temperaturii, creşte excesul de amoniac în faza gazoasă, în timp ce în faza lichidă creşte excesul de bioxid de carbon, ceea ce determină o scădere a randamentului de formare a ureei.

Aceste două fenomene — producţia bruscă în neechilibru a ureei ca şi descompunerea ureei, care rezultă ca urmare a modificării fazei gazoase — se desfăşoară în mod succesiv, determinînd o valoare maximă a randamentului de producţie.

Acest fenomen s-ar putea produce şi la temperaturi mai scăzute, dar formarea ureei se realizează mai lent şi nu atinge valoarea maximă, fenomenul rămînînd astfel neevidenţiat.

În cazul în care se admit aceste cauze determinante, rezultă că fenomenul este foarte mult influenţat de metodele experi-

Tabela 2

VITEZA DE CONVERSIE A CARBAMATULUI DE AMONIU ÎN UREE LA TEMPERATURI VARIABILE ÎNTR-O AUTOCLAVĂ CU DENSITATEA DE ÎNCĂRCARE 1 kg/l

Temperatura, °C	Durata de experimentare, h	Randamentul, %
135	48	42,7
146	24	45,0
150	24	45,3
160	24	47,0
170	24	48,9
180	24	49,7
190	17	52,1
200	20	50,8

mentale, şi anume de modul de a ridica temperatura în autoclavă, existenţa sau neexistenţa amestecării, gradul de umplere etc. De exemplu, în procesul continuu de fabricaţie în care faza gazoasă nu este distinctă de faza lichidă, nu se obţine o valoare maximă a randamentului de producţie.

O altă explicaţie dată valorii randamentului maxim este existenţa reacţiilor secundare. Ca reacţii secundare pot fi considerate reacţia de formare a biuretului şi reacţiile produse între reactanţi şi pereţii vasului.

Biuretul rezultă din următoarea reacţie:

$$2\ NH_2CONH_2 \rightarrow NH_2CONHCONH_2 + NH_3. \qquad (8)$$

Reacţia se produce cu atît mai uşor cu cît temperatura este mai ridicată şi presiunea amoniacului este mai scăzută.

Biuretul se poate forma în autoclava de laborator, prin menţinerea ei la temperatură ridicată; din datele măsurate de K i t a w a c h e [6] rezultă că producţia de biuret este de numai 0,15%, nefiind suficientă ca să explice în mod complet fenomenul.

O a doua reacţie secundară se poate produce prin contactul dintre carbamatul de amoniu sau amestecul gazos cu pereţii vasului, bioxidul de carbon reacţionînd cu metalul şi formînd săruri ale acidului carbonic. Această ultimă reacţie este exclusă în cazul aparaturii de sticlă.

Aceste două tipuri de reacţii secundare duc în mod nemijlocit la micşorarea randamentului de producţie a ureei.

F r è j a q u e s [3] apreciază, de asemenea, punctul maxim al randamentului de producţie ca pe un fenomen mai mult aparent decît real. Punctul maxim în cazul experienţelor care pleacă de la carbamat de amoniu a fost explicat de F r è j a q u e s prin existenţa a două sau mai multor reacţii consecutive.

Din analiza menţionată rezultă că randamentul maxim ca funcţie de temperatură nu constituie problema principală a reacţiei de producţie a ureei, rezultînd ca o stare specială a fiecărui caz, în dependenţă de aparatul de experimentare. Acest fenomen poate fi exclus în analiza instalaţiilor industriale.

Influenţa presiunii asupra reacţiei de deshidratare a carbamatului de amoniu

Ca o consecinţă a faptului că viteza de formare a carbamatului de amoniu creşte cu presiunea, formarea ureei — produs de deshidratare a carbamatului de amoniu — creşte, de asemenea, cu presiunea. În autoclava discontinuă sau în autoclava continuă, presiunea necesară este dată în general de compresoarele de bioxid de carbon şi de pompele de amoniac, fiind în mod considerabil mai mare decît presiunea de vapori (presiunea de disociaţie) a carbamatului de amoniu la temperatura de operare.

Prezenţa cantităţilor mici de apă în autoclavă ridică în mod considerabil presiunea (tabela 3). Această creştere a presiunii nu a fost explicată pînă în prezent în mod satisfăcător.

Tabela 3

PRESIUNEA DE ECHILIBRU A CARBAMATULUI DE AMONIU LA TEMPERATURI VARIABILE, DEZVOLTATĂ ÎNTR-O AUTOCLAVĂ DISCONTINUĂ, CU DENSITATEA DE ÎNCĂRCARE 0,7 kg/dm³

Temperatura, °C	Cantitatea de apă adăugată	Presiunea din autoclavă, at.	Presiunea de disociaţie a carbamatului de amoniu, at.
	3,0	98	
	8,0	127	70
150	8,0	127	
	186,0	50	
155	0	120	85
160	0	130	100
	8,6	165	
165	0	140	114
170	0	160	127
175	0	180	140
180	0	200	152
	8,4	278	
	20,0	290	
	30,0	320	
	186,0	107	
200	0	330	200

Pe de altă parte, cînd cantitatea de apă este foarte mare, presiunea în autoclavă nu trebuie aleasă în funcţie de presiunea de disociaţie a carbamatului de amoniu pur. Posibilitatea ca autoclava să fie operată la presiuni mai scăzute în prezenţa unei cantităţi mari de apă îşi găseşte explicaţia în marea solubilitate a carbamatului de amoniu în apă; preisiunea de vapori deasupra soluţiei apoase formate este mult mai mică decît deasupra carbamatului de amoniu anhidru, rezultînd astfel o presiune totală mai joasă în autoclava de reacţie.

Influenţa densităţii de încărcare asupra randamentului de formare a ureei

Datorită faptului că conversia carbamatului de amoniu în uree se realizează practic numai în fază lichidă, cantitatea de fază lichidă prezentă în autoclavă este unul dintre factorii importanţi care controlează randamentul ureei.

În condiţii continue de operare ale autoclavei, nu este însă uşor să se măsoare cantitatea de fază lichidă. De fapt, fazele de lichid şi vapori nu formează două straturi distincte, în special în procesul continuu. Din acest motiv, chiar în cazul autoclavei cu funcţionare discontinuă este utilizată o metodă indirectă, a « densităţii de încărcare». În cadrul acestei metode este necesar să se cunoască volumul autoclavei şi greutatea totală a materialelor din acest volum, exprimată în kg/dm³.

Volumul fazei de vapori în autoclavă fiind determinat de relaţia presiune—volum—temperatură a componenţilor (amoniac, bioxid de carbon şi vapori de apă), densitatea de încărcare fixează în mod automat raportul volumetric al fazelor de vapori şi lichid.

În condiţii identice de temperatură şi presiune, volumul de fază lichidă va fi mai ridicat în cazul unei densităţi de încărcare mai mari. Formarea ureei avînd loc practic numai în faza lichidă, o densitate mare de încărcare favorizează randamentul de formare a ureei. Densitatea de încărcare este însă limitată pentru că, volumul autoclavei fiind o cantitate fixă, o dată cu creşterea densităţii de încărcare volumul fazei de vapori va descreşte.

Acest fapt determină un efect de limitare a randamentului de formare a ureei, după cum rezultă din tabela 4 şi figura 3 [7, 8].

Toate datele indicate pentru densitatea de încărcare au fost obţinute cu autoclave discontinue, menţinute la temperatură

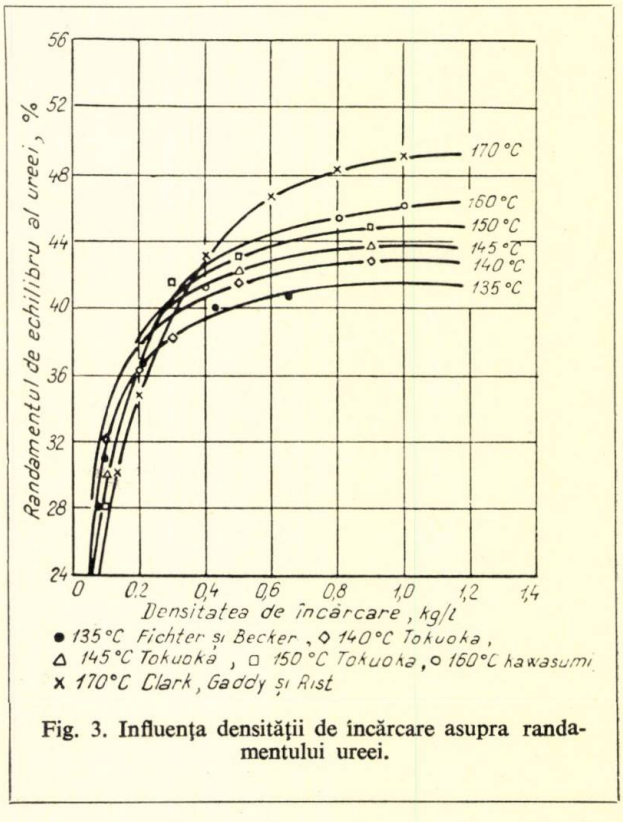


Fig. 3. Influenţa densităţii de încărcare asupra randamentului ureei.

Tabela 4

EFECTUL DENSITĂȚII DE ÎNCĂRCARE ASUPRA RANDAMENTULUI DE FORMARE A UREEI ÎNTR-O AUTOCLAVĂ DISCONTINUĂ, LA $t = 170°C$

Densitatea de încărcare kg $NH_2CO_2NH_4/dm^3$	Randamentul de formare a ureei la 170°C, %
0,07	0
0,08	10
0,11	20
0,14	30
0,2	34,5
0,4	42,9
0,6	46,5
0,8	48,3
1,0	48,9

constantă și sub presiune autogenă (presiunea dezvoltată prin încălzirea autoclavei datorită căldurii de reacție).

În autoclavele cu flux continuu, densitatea de încărcare este indirect controlată de factorii combinați ai presiunii de operare, debitului de alimentare, debitului de descărcare și compoziției materialului introdus în autoclavă.

Din cele arătate de cercetători în domeniul respectiv, rezultă că este aproape imposibil să se măsoare densitatea de încărcare la o autoclavă cu flux continuu.

Controlul propriu al factorilor menționați fiind suficient pentru a asigura o performanță normală a procesului, densitatea de încărcare în autoclavă nu este măsurată în operațiile industriale.

Influența raportului molar amoniac-bioxid de carbon și a apei asupra randamentului de formare a ureei

Conform legii acțiunii maselor, un exces de amoniac trebuie să mărească gradul de transformare a bioxidului de carbon în uree, iar un exces de bioxid de carbon, pe cel al amoniacului.

În cazul în care se utilizează gaze umede, prezența apei în amestecul inițial micșorează proporția de uree formată.

Cînd două molecule de amoniac și o moleculă de bioxid de carbon sînt încălzite în autoclavă la 155°C și 170 at, se obțin numai 0,435 moli de uree, rezultînd un randament de 43,5%.

Complexul netransformat în uree este constituit din amoniac, bioxid de carbon și carbamat de amoniu netransformat. Acest randament scăzut de uree poate fi îmbunătățit printr-o serie de metode, ca ridicarea temperaturii și presiunii, creșterea densității de încărcare a autoclavei sau, utilizînd un exces mare de amoniac; prin creșterea excesului de amoniac de la 0 la 279%, randamentul de formare a ureei crește de la 43,3 la 82,5% (tabela 5) [2].

Tabela 5

EFECTUL EXCESULUI DE AMONIAC ASUPRA CONVERSIEI CARBAMATULUI DE AMONIU ÎN UREE LA 155°C ȘI 165 AT

Exces NH_3, %	Conversia carbamatului de amoniu în uree, %
0	43,5
19,5	49,7
23,0	47,7
23,0	50,2
23,0	51,5
26,3	53,0
45,2	58,2
45,2	58,7
53,2	63,5
60,3	63,5
76,5	67,0
82,5	67,0
89,5	64,0
96,0	70,0
173,0	80,2
210,0	82,5
279,0	85,2
280,0	81,0

Pe de altă parte, dacă bioxidul de carbon este prevăzut în exces, creșterea randamentului este mult mai moderată; de exemplu, un exces de bioxid de carbon de 300% ridică randamentul de formare a ureei numai la 46%.

Influența excesului de amoniac și bioxidului de carbon asupra randamentului de formare a ureei este indicată în figura 4 [2].

Cînd amoniacul și bioxidul de carbon — în rapoarte molare diferite — sînt încălzite într-o autoclavă discontinuă, la temperatură constantă și densitatea constantă de încărcare, presiunea autogenă — înregistrată la echilibru — variază cu temperatura și raportul molar amoniac-bioxid de carbon.

Pentru fiecare temperatură, K a w a s u m i [4] a observat o presiune minimă de echilibru; acest minim se produce pentru o temperatură de 130°C, la un raport molar amoniac-bioxid de carbon de 2,4, schimbîndu-se la un raport molar de 2,49, cînd temperatura a crescut la 190°C.

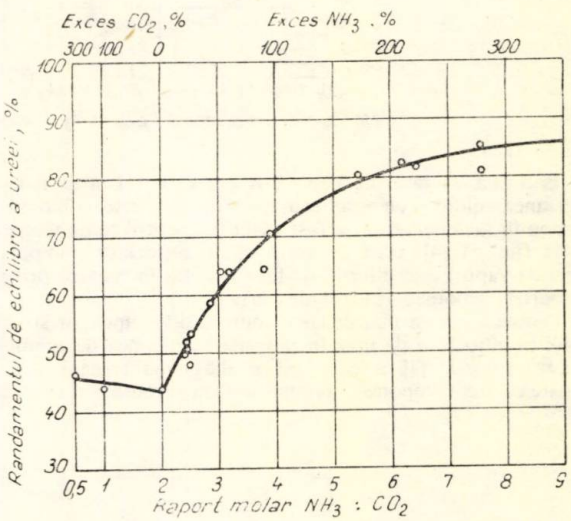


Fig. 4. Influența raportului molar NH_3: CO_2 asupra randamentului ureei (datele lui Cambon).

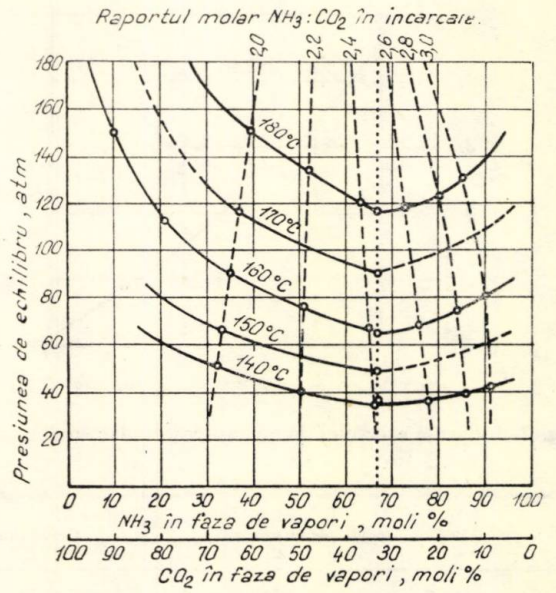


Fig. 5. Presiunile de echilibru și compoziția fazei de vapori, socotite libere de apă, dezvoltate într-o autoclavă discontinuă, încărcată cu amoniac și bioxid de carbon la o densitate constantă de încărcare de 0,60 kg/dm³.

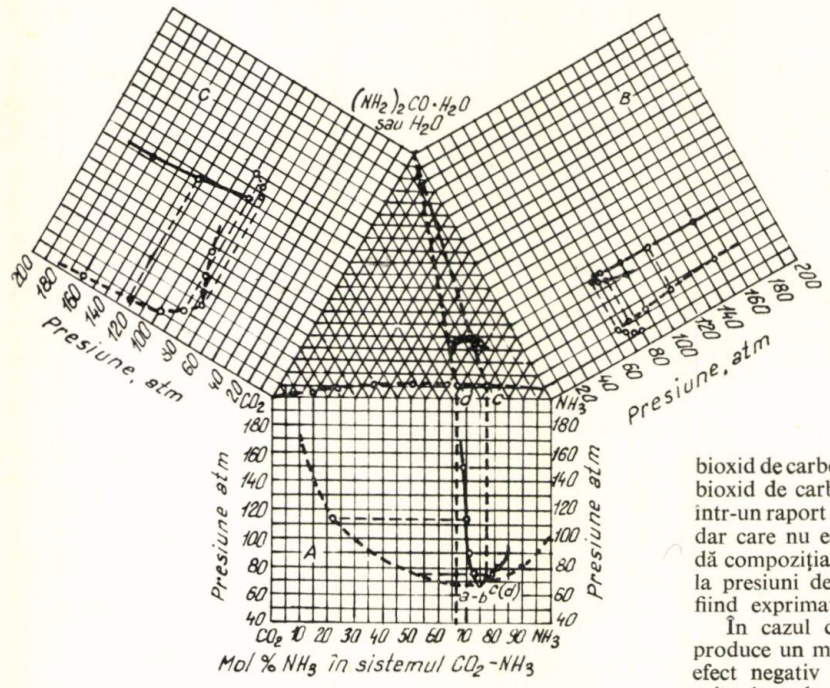


Fig. 6. Presiunile de echilibru şi compoziţia sistemului NH_3—CO_2-uree. H_2O la 160°C (densitatea de încărcare 0,6—0,73 kg/dm³).

Prin analiza fazei de vapori, K a w a s u m i a găsit că la presiunea minimă de echilibru raportul amoniac — bioxid de carbon în fază de vapori a fost exact 2,0 pentru toate temperaturile (fig. 5) [4], ceea ce arată că în autoclavă compoziţia fazei de vapori este diferită de faza lichidă, în ceea ce priveşte rapoartele amoniac—bioxid de carbon.

Pentru a corela mai departe compoziţiile vaporilor şi lichidului în autoclava de uree în raport cu presiunea de echilibru, K a w a s u m i [4] a construit o diagramă ternară (fig. 6) în care cei trei componenţi primari în faza gazoasă sînt amoniac, bioxid de carbon şi vapori de apă, iar în faza lichidă sînt amoniac, bioxid de carbon şi un grup arbitrar constituit din uree şi apă într-un raport molar de 1 :1, care este formulat $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O$, dar care nu este un hidrat de uree. Această diagramă ternară dă compoziţia fazelor de vapori şi lichid la 160°C, corespunzînd la presiuni de echilibru în domeniul 65—170 at, compoziţiile fiind exprimate în NH_3, CO_2, H_2O şi $CO(NH_2)_2H_2O$.

În cazul conversiei carbamatului de amoniu în uree, se produce un mol de apă pentru fiecare mol de uree. Apa avînd efect negativ asupra producţiei de uree, este raţional să se evite introducerea apei suplimentare din oricare altă sursă. În primul rînd apa ocupă un volum în autoclavă care determină micşorarea capacităţii de producţie; în al doilea rînd, apa diluează soluţia de uree, mărind astfel sarcina evaporatoarelor şi consumul de energie. Efectul negativ cel mai important al apei este însă micşorarea randamentului de formare a ureei. După cum rezultă din figura 7 [4], prezenţa unui mol de apă la un mol de carbamat de amoniu determină o scădere a randamentului de formare a ureei, aproape la jumătate.

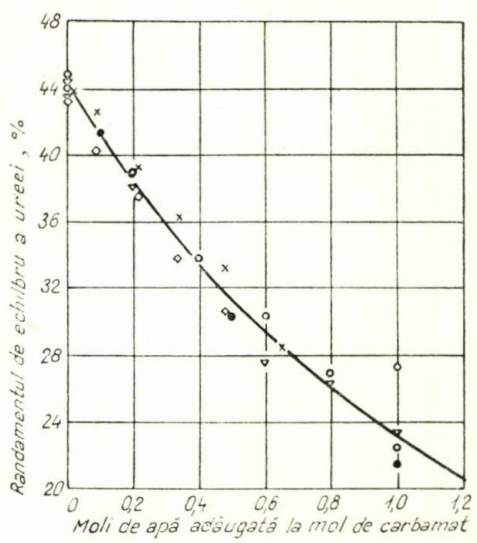


Fig. 7. Influenţa excesului de apă asupra randamentului ureei

Notaţie	Produs studiat	Densitatea de încercare, kg/l	Temperatura, °C	Cercetător
Δ	Carbamat-apă	0,60	160	Kawasumi
O	Uree-apă	0,60	160	Kawasumi
●	Carbamat-apă	0,65	160	Kitawaki, Hori, Shimoka
◇	Carbamat-apă	0,50	150	Tokuoka
×	Carbamat-apă	0,90	150	Tokuoka

Calculul procesului de sinteză a ureei

Echilibrul reacţiei de sinteză a ureei

Cantitatea de uree produsă din reacţia dintre amoniac şi bioxid de carbon depinde de echilibrul sistemului, constituit din cinci componenţi: amoniac, bioxid de carbon, vapori de apă, carbamat de amoniu şi uree. Împreună cu temperatura şi presiunea, numărul variabilelor este şapte, fiecare variabilă influenţîndu-le pe celelalte.

Pentru a simplifica calculul randamentului de echilibru al ureei, F r è j a c q u e s a propus o metodă aproximativă de calcul, bazată pe reacţia globală:

$$2\ NH_3 + CO_2 \rightleftarrows CO(NH_2)_2 + H_2O.$$

Plecînd de la doi moli de amoniac şi un mol de bioxid de carbon, se consideră că randamentul de echilibru al ureei raportat la bioxidul de carbon este Y. Pe baza acestei consideraţii, fracţiile molare ale componenţilor amestecului, după reacţie, sînt următoarele:

$$N_{\text{uree}} = \frac{Y}{3 - Y};$$

$$N_{H_2O} = \frac{Y}{3 - Y};$$

$$N_{H_3N} = \frac{2 - 2y}{3 - Y};$$

$$N_{CO_2} = \frac{1 - Y}{3 - Y}$$

Constanta totală de echilibru este:

$$K = \frac{(N_{\text{uree}}) \cdot (N_{H_2O})}{(N_{NH_3})^2 \cdot (N_{CO_2})}, \qquad (9)$$

sau:

$$K = \frac{Y^2 (3 - y)}{4 (1 - y)^3}. \qquad (10)$$

Valoarea Y poate fi determinată experimental.

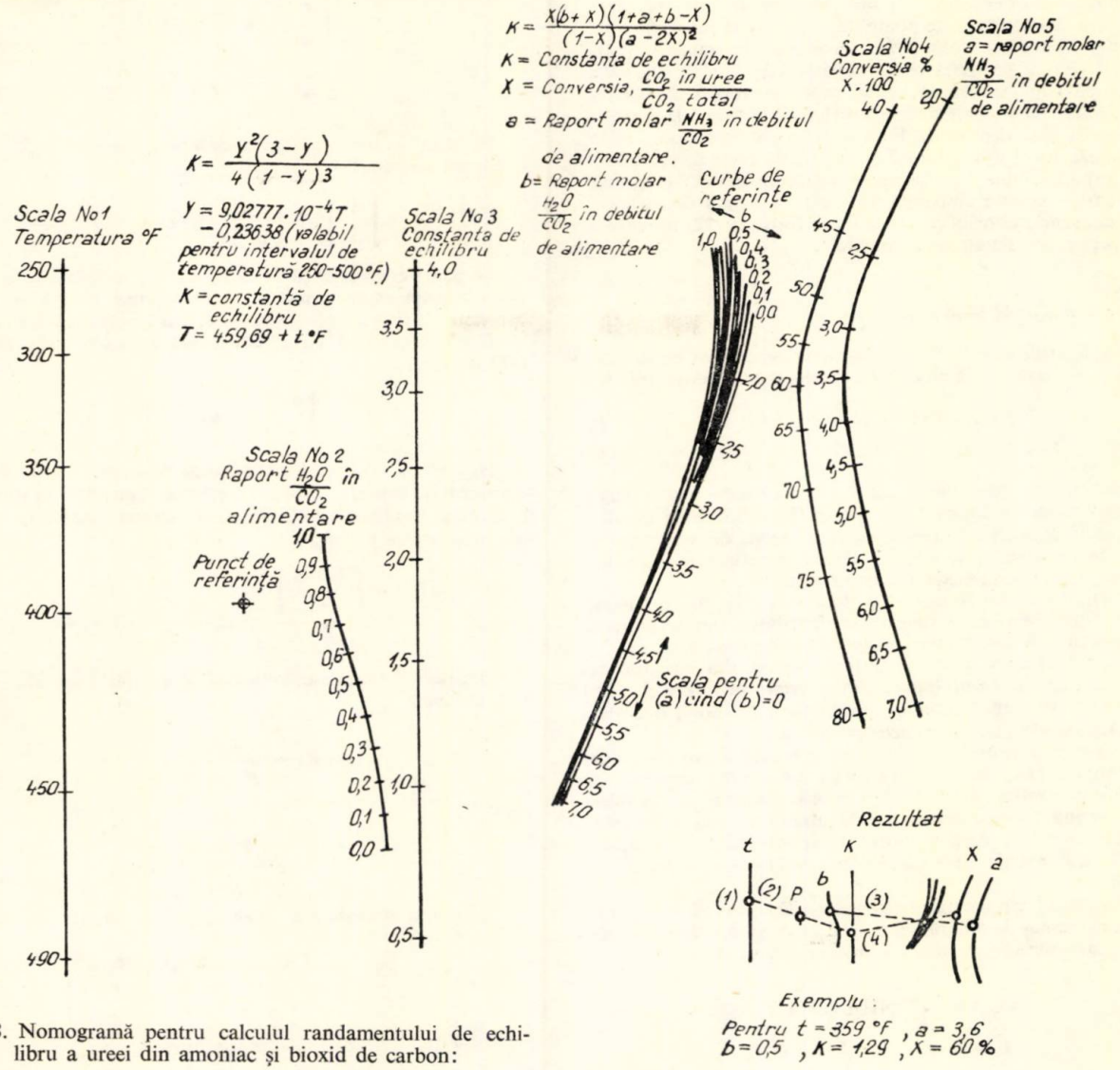


Fig. 8. Nomogramă pentru calculul randamentului de echilibru a ureei din amoniac şi bioxid de carbon:

Treapta nr. 1. Se alege temperatura de operare (t) pe scala nr. 1.
Treapta nr. 2. Se trage o linie dreaptă de la t prin punctul de referinţă P pentru a intersecta scala nr. 3. Se citeşte valoarea pentru K la intersecţie.
Treapta nr. 3. Se alege valoarea pentru (a) pe scala nr. 5 şi valoarea pentru (b) pe scala Nr. 2. Se unesc valorile (a) şi (b) şi se notează punctul de intersecţie al acestei trepte cu curba de referinţă corespunzătoare pentru aceeaşi valoare (b).
Treapta nr. 4. Se trage o linie dreaptă de la K determinat în treapta nr. 2 prin punctul de referinţă determinat în treapta nr. 3 şi se intersectează scala nr. 4. Se citeşte valoarea pentru conversie (X) la intersecţie. Pentru cazul special în care (b) = 0, (a) poate fi citit direct pe curba de referinţă pentru b = 0, eliminînd astfel treapta nr. 3.

Frèjaques a obţinut o serie de date experimentale pentru Y corespunzînd unui interval de temperatură cuprins între 130 şi 210°C. Pe baza datelor lui Frèjaques, Mavrovic, de la firma Chemico, a stabilit următoarea relaţie pentru randamentul de echilibru al ureei Y, în funcţie de temperatură:

$$Y = 9{,}02777 \cdot 10^{-4} \cdot T = 0{,}23638, \qquad (11)$$

în care T este temperatura în grade Rankine. Relaţia (4) este valabilă în intervalul de temperatură 710—960° Rankine.

În mod aproximativ, Frèjaques a presupus valabilitatea constantei de echilibru bazată pe amestecul stoichiometric şi pentru amestecul nestoichiometric.

Se fac următoarele notaţii:

x reprezintă randamentul de echilibru al ureei, raportat la bioxid de carbon;
a — raportul NH_3/CO_2 în debitul total de alimentare;
b — raportul H_2O/CO_2 în debitul total de alimentare.

Debitul total de alimentare este constituit din debitul proaspăt plus debitul recirculat.

Pentru 1 kmol de bioxid de carbon, rezultă după reacţie:

Amoniac	Nmăr de moli $a - 2x$	Fracţii molare $\frac{a-2x}{1+a+b-x}$
Bioxid de carbon	$1 - x$	$\frac{1-x}{1+a+b-x}$
Apă	$b + x$	$\frac{b+x}{1+a+b-x}$
Uree	x	$\frac{x}{1+a+b-x}$
Număr total de moli	$1+a+b-x$	— —

$$K = \frac{[N_{uree}]\,[N_{H_2O}]}{[N_{CO_2}]\,[N_{NH_3}]^2}$$

sau:

$$K = \frac{x\,(b+x)\,(1+a+b-x)}{(1-x)\,(a-2\,x)^2} \qquad (12)$$

Prin rezolvarea ecuației (12), utilizînd valorile lui K calculate cu ajutorul ecuației (11), se poate deduce valoare lui X.

Pentru a reduce timpul de rezolvare a ecuației (12), M a v r o v i c a proiectat o nomogramă (fig. 8) [7], [9], care permite calculul valorii X, cînd raportul inițial NH_3/CO_2 variază de la 2 la 12 moli și raportul H_2O/CO_2 de la 1 la 8 moli.

Formula (12) dedusă de F r è j a c q u e s explică destul de bine sinteza ureei din amoniac și bioxid de carbon, verificînd datele experimentale, cu excepția cazurilor-limită, respectiv exces foarte mare de amoniac sau exces de bioxid de carbon; în aceste cazuri, valorile calculate după formula (12) nu corespund perfect cu datele experimentale.

Cinetica reacției de sinteză a ureei

Considerațiile care se fac privind cinetica reacției de sinteză a ureei se bazează pe reacțiile de formare a ureei în două trepte:

$$2\ NH_3 + CO_2 \rightarrow NH_2CO_2NH_4; \qquad (13)$$

$$NH_4CO_2NH_2 \rightarrow NH_2CONH_2 + H_2O. \qquad (14)$$

Prima reacție se produce cu o viteză foarte mare, fiind practic spontană; a doua reacție este lentă, realizîndu-se paralel cu viteza de producție a ureei, fiind deci reacția determinantă a vitezei de realizare a procesului. Prima reacție este puternic exotermă, iar a doua reacție este slab endotermă.

E. O ț u k a [6] a dedus o diagramă (fig. 9), pe baza datelor experimentale, în care arată distribuția randamentului de producție și a temperaturii în autoclava de reacție.

În cazul în care ureea se produce direct din amoniac și bioxid de carbon, menținînd echilibrul conform formulei (12), temperatura și randamentul de producție cresc după o curbă identică, cu același sens și cu aceeași înclinare.

Din figura 9 rezultă că reacția de formare a carbamatului de amoniu se termină la intrarea în autoclavă, respectiv la începutul procesului. Rezultă deci că este rațional ca considerațiile privind cinetica procesului de sinteză a ureei să se facă pe baza reacției de descompunere a carbamatului de amoniu, aceasta fiind reacția care condiționează viteza procesului de sinteză.

Considerînd că reacția este reversibilă, plecînd de la un mol de carbamat de amoniu și notînd cu X gradul de transformare a carbamatului de amoniu în uree, rezultă:

$$\underset{1-X}{NH_4CO_2NH_2} \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} \underset{X}{NH_2CONH_2} + \underset{X}{H_2O} \qquad (15)$$

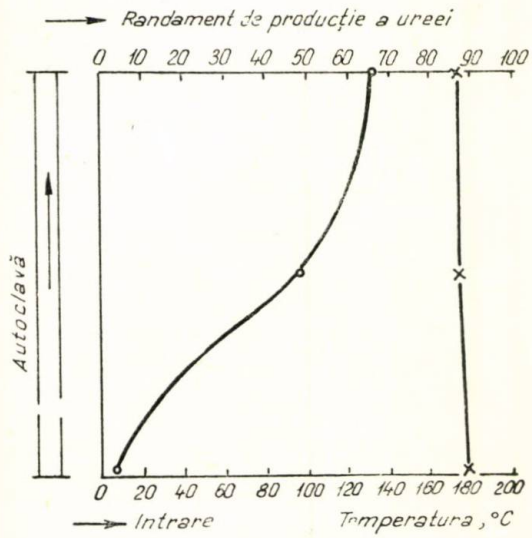


Fig. 9. Distribuția randamentului de producție a ureei și temperaturii în autoclava de reacție.

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_1 = K_1\,(1-X) \qquad (16)$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_2 = K_2\,X^2 \qquad (17)$$

Pe baza acestei ipoteze, randamentul de producție a ureei la timpul t devine:

$$\frac{dx}{dt} = \left[\frac{dx}{dt}\right]_1 - \left[\frac{dx}{dt}\right]_2 = K_1\,(1-X) - K_2X^2 \qquad (18)$$

Se poate considera că în cazul în care se folosește exces de amoniac, din cauza afinității dintre amoniac și apă, se reduce cantitatea activă a apei și deci și viteza reacției inverse.

Dacă se notează cu x^* cantitatea activă a apei, expresia (17) devine:

$$\left[\frac{dx}{dt}\right]_2 = K_2\,xx^* \qquad (18^1)$$

Notînd cu S cantitatea de uree formată din un mol de carbamat de amoniu, respectiv S este randamentul de producție a ureei și V numărul total de moli, ecuația vitezei de reacție are următoarea formă:

$$-\frac{d\left(\frac{1-S}{V}\right)}{dt} = K_1\frac{1-S}{V} - K_2\frac{S^2}{V^2} \qquad (19)$$

Dacă se notează randamentul de echilibru cu S_0, ecuația (19) devine:

$$O = K_1\frac{1-S_0}{V} - K_2\frac{S_0^2}{V^2}, \qquad (20)$$

sau:

$$K_2 = K_1\frac{V(1-S_0)}{S_0^2}. \qquad (21)$$

Înlocuind expresia (21) în ecuația (19), rezultă:

$$\frac{dS}{dt} = K_1\left[\frac{S_0^2 - SS_0^2 - S^2 + S_0S^2}{S_0^2}\right] \qquad (22)$$

Expresia (22) poate fi adusă la forma:

$$\frac{dS}{dt} = K_1\,\frac{(S_0-S)\left[S_0+S(1-S_0)\right]}{S_0^2}$$

sau:

$$S_0^2\cdot\frac{dS}{dt} = K_1\left|(S_0-S)\left(\frac{S_0}{S_0-1}-1\right)\right](S_0-1)$$

sau:

$$\frac{S_0^2}{S_0-1}\cdot\frac{dS}{(S_0-S)\left(\frac{S_0}{S_0-1}-1\right)} = K_1\,dt$$

Integrînd expresia:

$$\frac{S_0^2}{S_0-1}\int_{S=0}^{S=S}\frac{dS}{(S_0-S)\left(\frac{S_0}{S_0-1}-1\right)} = K_1\int_{t=o}^{t=t}dt$$

rezultă:

$$\ln\frac{S_0-SS_0+S}{S_0-S} = K_1\frac{2-S_0}{S_0}\cdot t \qquad (23)$$

Înlocuind constanta K_1 cu expresia dată de ecuația lui Arrhenius, care redă influența temperaturii asupra constantei vitezei de reacție, respectiv:

$$K = A e^{-\frac{E}{RT}} \tag{24}$$

în care:

E reprezintă energia molară de activare;
A — factor de proporţionalitate, caracteristic sistemului, rezultă:

$$\ln \frac{S_0 - SS_0 + S_0}{S_0 - S} = A e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{2 - S_0}{S_0} \cdot t \tag{25}$$

Din expresia (21) rezultă:

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{1}{V} \frac{S_0^2}{1-S} \tag{26}$$

în care K este constanta vitezei de reacţie, exprimată ca raport între constantele de echilibru ale reacţiei directe şi reacţiei inverse.

Înlocuind constanta vitezei de reacţie cu expresia rezultată din ecuaţia izobarei lui V a n' t H o f f, rezultă:

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \tag{27}$$

sau:

$$K = C e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}} \tag{28}$$

în care:

ΔH^0 este efectul termic standard;
C — constanta de integrare.

Din ecuaţia (26) se poate deduce randamentul la echilibru S_0:

$$S_0 = \frac{KV + \sqrt{KV(KV+4)}}{2} . \tag{29}$$

Din formulele (25), (26) şi (29) se poate calcula randamentul de producţie la temperatura şi timpul care se preconizează pentru desfăşurarea procesului.

Constantele A, E, C, ΔH^0 şi V se pot obţine experimental sau se pot calcula, rezultînd astfel că randamentul de producţie — plecînd de la doi moli de amoniac şi un mol de bioxid de carbon — se poate calcula cu ajutorul formulelor deduse anterior.

Din experienţele făcute de cercetătorul japonez E. O ţ u k a [6] rezultă că expresia vitezei de reacţie, bazată pe raportul stoichiometric NH_3 — CO_2, este satisfăcătoare şi pentru cazurile în care se lucrează cu exces de amoniac. Valoarea care diferă în cazul excesului de amoniac este randamentul de echilibru S_0, influenţat în mod sensibil de excesul de amoniac.

Modificîndu-se astfel numai randamentul de echilibru S_0 şi constanta de echilibru a reacţiei inverse K_2, se poate folosi formula (23).

Dacă se notează cu γ procentul de apă activă:

$$\frac{S^*}{V} = \gamma \frac{S}{V} ,$$

rezultă următoarea expresie a vitezei de reacţie:

$$-\frac{d\left(\frac{1-S}{V}\right)}{dt} = K_1 \frac{1-S}{V} - K_2 \frac{S}{V} \cdot \frac{S^*}{V} = K_1 \frac{1-S}{V} - K_2 \gamma \frac{S^2}{V} , \tag{30}$$

în care K_2 din expresia (19) devine γK_2.

Se poate deci conchide că şi în cazul excesului de amoniac se poate utiliza formula (19), ţinîndu-se seamă numai de modificarea randamentului de echilibru S_0.

Bilanţul de materiale al autoclavei de sinteză, în ipoteza că se lucrează cu exces de amoniac şi cu recirculaţia produselor netransformate

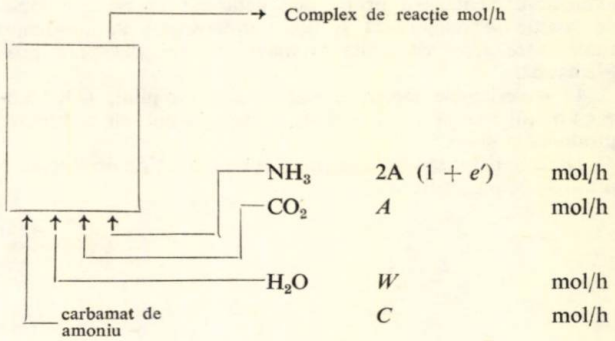


Fig. 10.

În autoclavă se introduc, în general amoniac, bioxid de carbon şi, în cazul recirculaţiei produselor netransformate, şi soluţie de carbamat de amoniu.

Se fac următoarele notaţii:

— debit CO_2	A, mol/h
— exces NH_3 (raport de exces)	e'
— debit NH_3	2 A (1 + e'), mol/h
— debit H_2O	W, mol/h
— debit carbamat de amoniu	C, mol/h
— randament de producţie	S

Se consideră carbamatul de amoniu descompus în produsele primare şi se recalculează materialele iniţiale:

— debit NH_3 $2A(1 + e') + 2C$, mol/h;
— debit CO_2 $A + C$, mol/h;
— debit H_2O W, mol/h.

Prin urmare, raportul real de exces al amoniacului este următorul:

$$e = \frac{2A(1+e') + 2C - 2(A+C)}{2(A+C)} = \frac{A}{A+C} \cdot e' . \tag{31}$$

Randamentul de producţie S se controlează de raportul de exces e. Pe baza reacţiei dintre amoniac şi bioxid de carbon rezultă:

CO_2 transformat în uree $(A + C)S$, mol/h;
NH_3 transformat în uree $2(A + C)S$, mol/h;
H_2O formată $(A + C)S$.

În acest caz, materialele ieşite din reactor sînt următoarele:

NH_3 $2(A + C)(1 - S) + 2Ae'$	mol/h
CO_2 $(A + C)(1 - S)$	mol/h
H_2O $W + (A + C)S$	mol/h
uree $(A + C)S$	mol/h

Timpul de staţionare în autoclavă fiind egal cu timpul de reacţie t şi notînd cu V volumul autoclavei, cu ρ densitatea lichidului, cu m masa moleculară a componenţilor, rezultă:

$$t = \frac{\rho V}{A \cdot m_{CO_2} + 2A(1+e') m_{NH_3} + W m_{H_2O} + C \cdot m_{carb.}} \tag{32}$$

Randamentul de producţie S

Randamentul de producţie S este o funcţie de raportul real de exces al amoniacului e, raportul molar $H_2O : CO_2 h$, timpul de reacţie t, temperatura Ts, rezultînd astfel:

$$S = f(e, h, t, Ts). \tag{33}$$

Variabilele e şi h pot fi alese în mod arbitrar, pe baza procesului preconizat.

Considerînd sistemul adiabatic, temperatura de reacţie Ts se poate determina în funcţie de randamentul de producţie S, de raportul $H_2O : CO_2 h$ şi de temperaturile de intrare în reactor ale reactanţilor.

Timpul t se poate calcula din relaţia (32), dată de raportul dintre volumul autoclavei şi debitul materiilor prime.

Debitul de alimentare cu materii prime, care dă producţia maximă, corespunde raportului stoichiometric amoniac-bioxid de carbon.

În cazul în care debitul de alimentare cu materii prime devine infinitezimal, randamentul de producție atinge valoarea maximă (egală cu randamentul de echilibru S_0), iar debitul (viteza) de producție a ureei tinde către zero: în cazul în care debitul de alimentare cu materii prime este nelimitat de mare, timpul de reacție se micșorează și deci randamentul de producție tinde către zero, viteza de producție a ureei devenind problematică.

În experiențele efectuate într-o instalație-pilot, Chenoweth [6] susține că a obținut valori maxime ale vitezei de producție a ureei.

Dacă se notează viteza de producție (debitul de producție) a ureei cu U, mol/h, rezultă:

$$U = A.\ S; \tag{34}$$

$$dU = S\ d\ A + A\ d\ S; \tag{35}$$

$$\frac{dU}{dA} = S + A\,\frac{dS}{dA}\cdot \tag{36}$$

Randamentul de producție s fiind dat de expresia: $s = f\ (e,\ h,\ t,\ Ts)$, diferențiala totală a funcției devine:

$$dS = \frac{\delta S}{\delta e}\,de + \frac{\delta S}{\delta h}\,dh + \frac{\delta S}{\delta t}\,dt + \frac{\delta S}{\delta Ts}\,d\ Ts. \tag{37}$$

Înlocuind în formula (36) expresia dS din formula (37), rezultă:

$$\frac{dU}{dA} = S + A\left[\frac{\delta S}{\delta e}\cdot\frac{de}{dA} + \frac{\delta S}{\delta h}\cdot\frac{dh}{dA} + \frac{\delta S}{\delta t}\cdot\frac{dt}{dA} + \right.$$
$$\left. + \frac{\delta S}{Ts}\cdot\frac{dTs}{dA}\right]\cdot \tag{38}$$

Pentru simplificare, se consideră că sinteza se realizează din cantități stoichiometrice, se admite $C = 0$, $W = 0$ și se presupune că temperatura de reacție se menține constantă. În acest caz:

$$\frac{\delta S}{\delta Ts} = 0;\ \frac{\delta S}{\delta e} = 0;\ \frac{\delta S}{\delta h} = 0;$$

și relația (38) devine:

$$\frac{dU}{dA} = S + A\left[\frac{\delta S}{\delta t}\cdot\frac{dt}{dA}\right]\cdot \tag{39}$$

Viteza maximă de producție se poate obține prin anularea expresiei (39):

$$A\cdot\left[\frac{\delta s}{\delta t}\cdot\frac{dt}{dA}\right] + S = 0. \tag{40}$$

Introducînd $W = 0$, $C = 0$, $e = 0$, $e' = 0$, în formula (32) rezultă:

$$t = \frac{\rho V}{A\ (m_{CO_2} + 2m_{NH_3})}\cdot \tag{41}$$

Dacă se notează:

$$\alpha = \frac{\rho V}{m_{CO_2} + 2m_{NH_3}};\tag{42}$$

$$t = \frac{\alpha}{A},\tag{43}$$

prin diferențierea ecuației (43) rezultă:

$$dt = -\,\alpha\,\frac{dA}{A^2}\cdot \tag{44}$$

Înlocuind în expresia (40) valoarea dt din relația (44), rezultă:

$$\left(\frac{\delta S}{\delta t}\right)\left(-\frac{\alpha}{A}\right) + S = 0,$$

care împreună cu relația (22) dă următorul rezultat final:

$$K_1\left[\frac{S_0^2 - SS_0^2 - S^2 + S_0S^2}{S_0^2}\right]\left(-\frac{\alpha}{A}\right) + s = 0. \tag{45}$$

În cazul în care temperatura de reacție se menține constantă, K_1 și S_0 sînt constante și deci S este funcție numai de t și se poate determina cu relația:

$$K_1\left(S_0^2 - SS_0^2 - S^2 + S_0S^2\right)t - SS_0^2 = 0. \tag{46}$$

Dacă se înlocuiește expresia lui t din ecuația (41) în ecuația (46), rezultă relația de corelare dintre A, V și randamentul de producție S:

$$\frac{SS_0^2}{K_1\left(S_0^2 - SS_0^2 - S^2 + S_0S^2\right)} = \frac{\rho V}{A\ (m_{CO_2} + 2m_{NH_3})}\cdot \tag{47}$$

În cazul în care ar exista o valoare maximă a timpului de reacție (t_{max}), care ar satisface relația (46), viteza de producție a ureei ar deveni maximă la randament de reacție maxim. Calculul matematic demonstrează că nu există o valoare t_{max}.

E. Oțuka încearcă să explice experiența lui Chenoweth prin existența unei perioade de inducție a reacției, reacția începînd numai după ridicarea temperaturii. După Oțuka, reacția se produce mai întîi lent și apoi se promovează; mecanismul acesta ar putea să-și găsească o explicație prin autodistrugerea procesului de către apă sau uree.

Se calculează constanta K_1 pe baza valorilor t, S și S_0, obținute de Frèjaques la temperatura de 160°C.

Înlocuind astfel în ecuația (23) $t = 0{,}32$, $S = 0{,}30$ și $S_0 = 0{,}48$, rezultă $K_1 = 1{,}246$ mol/l h.

Pe baza valorii $K_1 = 1{,}246$ mol/l h și a relațiilor (23) și (46) s-au obținut datele din tabela 6.

Pentru comparație, în tabela 6 s-au introdus și datele obținute cu ajutorul formulei (23), pe baza datelor experimentale ale lui Frèjacques la temperatura de 145°C, respectiv

$S_0 = 0{,}45$, $S = 0{,}30$ și $t = 2{,}17$, rezultînd:

$K_1 = 0{,}1890$ mol/l h.

Datele obținute cu ajutorul formulelor (23) și (46) sînt prezentate în diagrama din figura 12; în aceeași diagramă sînt prezentate și date măsurate de Fréjacques [6].

Tabela 6

Randamentul de producție, S	Timpul de reacție t dedus cu ajutorul formulelor: (23)		(46)
0	160°C 0	145°C 0	160°C 0
0,10	0,085	0,563	0,092
0,20	0,186	1,237	0,227
0,30	0,320	2,17	0,487
0,40	0,546	3,98	1,341
0,43	—	5,40	—
0,44	—	6,69	—
0,45	0,805	∞	3,17
0,47	1,086	—	12,42
0,48	∞	—	∞

Debitul optim de alimentare

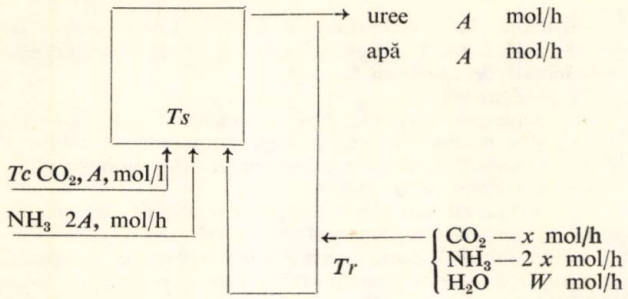


Figura 11

Pentru a ilustra o valoare optimă a debitului de alimentare, se consideră un proces de sinteză a ureei cu recirculaţie totală, realizat cu cantităţi stoichiometrice de amoniac şi bioxid de carbon şi cu recirculaţia întregii cantităţi de carbamat de amoniu netransformat în uree (fig. 11).

Se fac următoarele notaţii:

— debitul CO_2 proaspăt A, mol/h;
— debitul NH_3 proaspăt 2 A, mol/h;
— debitul uree formată A, mol/h;
— debitul apă de reacţie A, mol/h;
— randamentul de producţie, S;
— debitul CO_2 recirculat x, mol/h;
— debitul NH_3 recirculat 2 x mol/h;
— debitul apă recirculată W, mol/h;
— masa moleculară a componenţilor m.

Rezultă:

CO_2 transformat în uree $A.S.$
CO_2 netransformat în uree $A\,(1 - S)$.

$$X = \frac{A}{S}(1 - S) \tag{47}$$

deoarece debitul de CO_2 introdus în autoclavă este $A+X$ mol/h, debitul de uree formată devine $(A + x)\,S.$ mol/h, debit egal cu A mol/h, vespectiv $(A + x)\,S = A$.

S-a verificat experimental [6] că temperatura T_s de reacţie este media aritmetică a temperaturii de intrare a materiilor prime proaspete (în raport stoichiometric) şi a temperaturii materialelor recirculate.

$$T_s = \frac{SA(m_{CO_2} + 2m_{NH_3})Tc + [A(1-S)(m_{CO_2}+2m_{HN_3}) + SW m_{H_2O}]Tr}{A(m_{CO_2}+2m_{NH_3}) + SWm_{H_2O}}. \tag{48}$$

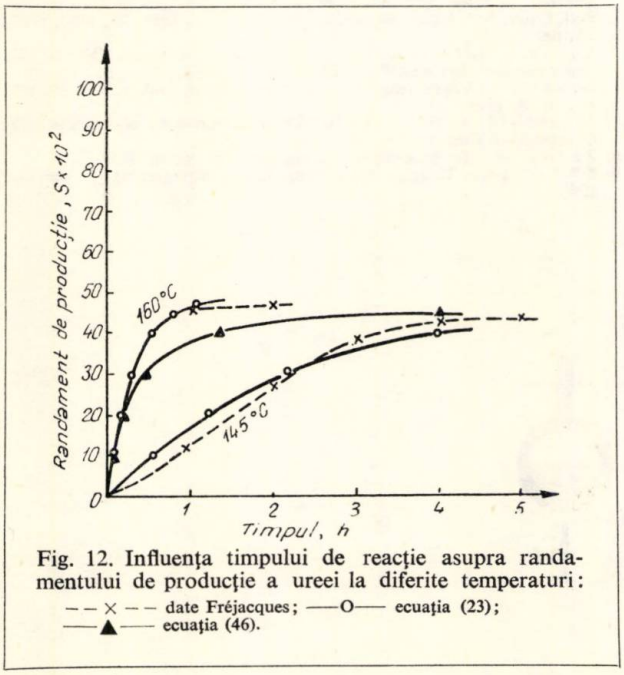


Fig. 12. Influenţa timpului de reacţie asupra randamentului de producţie a ureei la diferite temperaturi:
— — × — — date Fréjacques; —O— ecuaţia (23);
—▲— ecuaţia (46).

Timpul de staţionare în autoclavă fiind egal cu timpul de reacţie t şi notînd cu volumul V autoclavei, cu ρ densitatea lichidului, rezultă:

$$t = \frac{V\rho}{\frac{A}{S}(m_{CO_2} + 2m_{NH_3}) + Wm_{H_2O}} = \frac{SV\rho}{A(m_{CO_2} + 2m_{NH_3}) + SWm_{H_2O}}. \tag{49}$$

Se notează cu h raportul dintre cantitatea de apă intrată în reactor împreună cu produşii recirculaţi şi cantitatea totală de bioxid de carbon introdusă în reactor, rezultînd astfel:

$$h = \frac{W}{A + X} = \frac{SW}{A}. \tag{50}$$

Dacă se consideră că randamentul de producţie a ureei S variază liniar cu conţinutul de apă h, rezultă:

$$S = S_0 + \beta h. \tag{51}$$

Randamentul de producţie la echilibru S_0 se poate considera o funcţie de timpul de reacţie t şi de temperatura T_s; T_c, Tr, h sînt constante, care se pot stabili în mod arbitrar, în funcţie de condiţiile în care se preconizează realizarea procesului.

Rezultă:

$$S = f(t,\ Ts) + \beta\frac{SW}{A}. \tag{52}$$

Din formula (48), rezultă că Ts este o funcţie de A şi S, rezultînd astfel că randamentul de producţie S se poate generaliza ca o funcţie de forma:

$$S = f(t,\ A). \tag{53}$$

O dată cu creşterea debitului de alimentare A, timpul de reacţie t se micşorează brusc, iar cantitatea recirculată creşte; dintr-o diagramă care ar reprezenta timpul de reacţie t, în funcţie de debitul de alimentare A, s-ar putea stabili debitul de alimentare cel mai economic.

Excesul optim de amoniac

În general, studiul procesului de sinteză a ureei se conduce prin menţinerea unui debit fix de bioxid de carbon şi prin creşterea excesului de amoniac. Mărirea excesului de amoniac determină creşterea randamentului de producţie a ureei S şi deci a debitului de uree formată. Un aspect negativ al majorării excesului de amoniac constă în scurtarea timpului de reacţie t; în cazul în care excesul de amoniac se introduce la o temperatură mai scăzută decît temperatura de reacţie, temperatura de reacţie coboară, determinînd împreună cu scurtarea timpului de reacţie diminuarea debitului de uree formată.

Din cele arătate rezultă oportunitatea determinării unei valori optime a excesului de amoniac.

O dată cu creşterea excesului de amoniac, viteza sau debitul de producţie a ureei creşte progresiv pînă la o valoare ridicată a excesului de amoniac, la care viteza de reacţie se micşorează în mod brusc; rezultă deci că se poate întrevedea existenţa unei viteze maxime de producţie a ureei în funcţie de excesul de amoniac.

Se notează cu A, moli/h debitul de alimentare cu bioxid de carbon, cu U moli/h viteza de producţie a ureei, cu S randamentul de producţie a ureei; se admite $h = 0$, rezultînd astfel:

$$U = AS, \tag{54}$$

$$\frac{dU}{de} = A\frac{dS}{de}, \tag{55}$$

dar

$$S = f(e,\ h,\ t,\ Ts),$$

sau, în cazul în care $h = 0$: $s = f(e,\ t,\ Ts)$. (56)

Prin diferenţiere totală, se obţine:

$$dS = \frac{\delta S}{\delta e}de + \frac{\delta S}{\delta t}dt + \frac{\delta S}{\delta Ts}dTs. \tag{57}$$

Se anulează diferenţiala totală:

$$\frac{\delta S}{\delta e} + \frac{\delta S}{\delta t}\frac{dt}{de} + \frac{\delta S}{\delta Ts}\frac{dTs}{de} = 0. \qquad (58)$$

Cu ajutorul relaţiilor care dau randamentul de producţie se poate calcula fiecare coeficient diferenţial parţial al lui s; de asemenea se pot utiliza şi valori experimentale.

Se deduc apoi relaţiile de corelare între t şi e şi Ts şi e, respectiv e'.

Expresia (32) devine în cazul $h = 0$ şi $C = 0$:

$$t = \frac{\rho V}{A\left[m_{CO_2} + 2\ (1 + e')\ m_{NH_3}\right]}\ . \qquad (59)$$

Relaţia dintre Ts şi e' se obţine din relaţia de bilanţ caloric a autoclavei (vezi bilanţul de materiale, fig. 10):

$$A.\ cpm_{CO_2} \cdot Tc + 2\ A\ (1 + e')\ cpm_{NH_3}\ Tc + C.\ cpm\ \text{carb.}\ Tr + W\ cpm\ H_2O\ Tr + A\,\Delta h\ \text{carb.} + W \cdot \Delta H\ \text{hidroxid} = (A + C)\ (1 - S) \cdot cpm_{\text{carb.}} \cdot Ts + 2A\ e'\ cpm_{NH_3}\ Ts. + (A+C)\ S\ cpm_{\text{uree}} \cdot Ts + (A + C)\,s\,\Delta H_{\text{uree}} + [W + (A + C)S]\ cpm_{H_2O} \cdot Ts \cdot$$

în care:

Tc	reprezintă	temperatura de intrare a materiilor prime;
Tr	—	temperatura de intrare a produselor recirculate;
Ts	—	temperatura de reacţie;
cpm	—	căldurile molare ale componenţilor;
$\Delta H_{\text{carb.}}$	—	căldura de formare a carbamatului de amoniu;
ΔH_{uree}	—	căldura de formare a ureei;
$\Delta H_{\text{hidroxid}}$	—	căldura de formare a hidroxidului de amoniu.

$$Ts = \frac{A\left[Cpm_{CO_2} + 2\ (1 + e')\ cpm_{NH_3}\right] Tc + \left[C \cdot cpm_{\text{carb.}} + W\ cpm\ H_2O\right] Tr}{(A + C)\ (1 - S)\ cpm_{\text{carb}} + 2Ae'\ cmp_{NH_3} + S\ (A + C)\ (cpm_{\text{uree}} + cmp_{H_2O}) + Wcpm_{H_2O}} +$$

$$+ \frac{AsH\ \text{carb}_{\text{carb}} + W\ \Delta h\ \text{hidroxid} - S\ (A + C)\ \Delta H_{\text{uree}}}{(A + C)\ (1 - S)\ cpm_{\text{carb}} + 2Ae'\ cmp_{NH_3} + S\ (A + C)\ (cpm_{\text{uree}} + cmp_{H_2O}) + W\ cpm_{H_2O}}\ .$$

Din formulele (59) şi (60) se calculează expresiile $\frac{dt}{de}$ şi $\frac{dTs}{de}$ şi se înlocuiesc în expresia (58). Din relaţia obţinută se deduce valoarea excesului optim, care determină viteza maximă de producţie a ureei; calculele se pot face prin metoda diferenţierii grafice.

Relaţia dintre viteza de producţie a ureei şi excesul de amoniac depinde de temperatura amoniacului în exces, rezultînd numai în anumite condiţii o valoare maximă a debitului de producţie a ureei; valoarea maximă a vitezei de producţie a ureei rezultă numai în cazurile în care temperatura amoniacului în exces depăşeşte o anumită valoare.

Concluzii

Analizînd influenţa diferiţilor factori asupra reacţiei de sinteză a ureei, rezultă că eficienţa unei instalaţii de sinteză este determinată de următorii factori:

— presiune ridicată;

— temperatură ridicată (pînă la punctul la care presiunea de regim a reactorului este în mod substanţial mai ridicată decît presiunea de disociaţie a carbamatului de amoniu);

— exces optim de amoniac;

— conţinut cît mai scăzut de apă în soluţia de carbamat de amoniu recirculată în reactorul de sinteză.

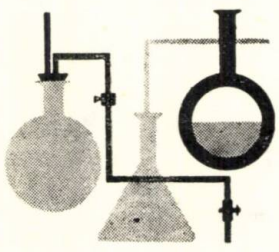
Există o serie de cauze care nu permit conducerea procesului de sinteză a ureei în condiţii-limită: creşterea presiunii determină o creştere a costului de investiţii şi de operaţie pentru secţiile de compresiune şi de reacţie; creşterea temperaturii accelerează descompunerea ureei în biuret, compus nedorit în diferitele utilizări ale ureei; presiunile înalte şi temperaturile înalte favorizează coroziunea, una dintre problemele cele mai dificile de rezolvat în fabricaţia ureei.

Mărirea excesului de amoniac, determină o creştere a conversiei bioxidului de carbon în uree, dar, micşorează productivitatea aparatelor şi măreşte consumurile de energie termică şi electrică în operaţiile de separare şi de pompare. Prezenţa apei în sistem, determină o micşorare sensibilă a conversiei carbamatului de amoniu în uree, micşorează productivitatea aparatelor şi determină o creştere a consumului de energie termică în operaţiile de separare şi concentrare. Conţinutul de apă în sistemul de recirculare nu trebuie însă să fie micşorat sub o limită raţională, în scopul evitării cristalizării soluţiei şi blocării circuitelor.

În instalaţiile industriale moderne cu recirculaţie totală. procesul de sinteză a ureei se realizează la presiuni de 200—350 at, la temperaturi de 180—200°C, cu un exces de amoniac de 100—200%, cu un raport apă: bioxid de carbon de 0,4—0,5 kmol/kmol; în aceste condiţii gradul de conversie a carbamatului de amoniu în uree variază între 60 şi 67%.

Bibliografie

1. Blasiak, E., Tehnologia Zwiazkow Azotowych, II. Panstwowe wydawnictwa techniczene, Varşovia 1956.
2. Cambon, T. În: Chim. Ind., 74, 1955, p. 917.
3. Frèjacques, M. Les bases theoretiques de la Synthese industrielle de l'uree. În: Chimie et Industrie, 60, nr. 1, 1948.
4. Kawasumi, S. Equilibrium of the $CO_2 - NH_3 -$ urea $- H_2O$ System under High Temperature and Pressure. Equilibrium Pressure of Reaction în Urea Synthesis from Ammonia and Carbon Dioxide. În: Bull. Chem. Soc. Japan, 24, nr. 3, 1950; 25, nr. 4, 1951; 26, nr. 5, 1952; 27, nr. 5, 1953.
5. Kiyama, R. Chemical Kinetics in the reaction between NH_3 and CO_2 under pressure. În: Rev. Phys. Chem. Japan, nr. 21, 1951, p. 23.
6. Oţuka, E. Viteza reacţiei de formare a ureei, Ind. Chem. Review, 63, nr. 8, 1960.
7. Strelzoff, A. şi Cook, H. Nitrogen Fertilizers. editată Chemical Construction Corporation, 1964.
8. Zotov, A. T. Mocevina, Ioshimizdat, Moscova, 1953.
9. * * * În: Large Tonnage Recycle urea Plants. Nitrogen, nr. 43, sept-oct. 1966.



D. Grigoriu şi M. Bogdan

EVALUAREA SOLVENŢILOR LA SEPARAREA HIDROCARBURILOR ALCHILBENZENICE DE CELE ALCHILNAFTALENICE

Pentru a putea face faţă cerinţelor crescînde de naftalină ale industriei chimice, în ultimii ani s-a recurs, după cum este cunoscut, la obţinerea ei din produse petroliere, prin hidrodezalchilarea alchilnaftalinelor.

Procesul de hidrodezalchilare fiind costisitor, apare necesar ca materiile prime care se prelucrează să aibă un conţinut ridicat de hidrocarburi aromatice biciclice, ceea ce înseamnă că trebuie îndepărtate hidrocarburile alchilbenzenice (o dată cu cele parafinice) din amestecul supus dezalchilării.

Dintre procesele care se pot folosi pentru separarea alchilnaftalinelor de alchilbenzeni, extracţia lichidă, şi în special extracţia fracţionată cu doi solvenţi, pare a fi procedeul cel mai indicat.

Din literatura de specialitate se cunosc o serie de solvenţi principali cu ajutorul cărora s-ar putea realiza separarea hidrocarburilor alchilnaftalenice de cele alchilbenzenice, dar rezultatele sînt prezentate pentru condiţii necomparabile (materii prime diferite, solvenţi secundari diferiţi etc.) [1], [4], [5], [6], [7]. De aceea, în scopul selecţionării celor mai adecvaţi solvenţi principali pentru separarea menţionată, s-au examinat echilibrele de faze prin extracţia unor amestecuri de α-metilnaftalină (puritate 98,5%) şi o fracţie cu circa 90% diizopropilbenzeni (hidrocarburi reprezentative din seriile omologe considerate), cu diferiţi solvenţi principali, şi anume bioxidul de sulf, sulfolanul, *N*-metilpirolidona, morfolina, dietilenglicolul, dimetilformamida şi furfurolul, solventul secundar fiind în toate cazurile heptanul.

Extracţiile s-au realizat discontinuu, într-un singur echilibru, într-o aparatură uzual folosită în acest scop.

Separat de acestea, s-a analizat pe baza datelor din literatură [5] şi influenţa înlocuirii heptanului cu alţi solvenţi secundari, solventul principal fiind în toate cazurile dimetilformamidă.

1. Solventul principal

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 1. Pentru a se putea compara extracţia cu doi solvenţi cu extracţia obişnuită, în această tabelă se prezintă şi rezultatele obţinute la extracţia cu dietilenglicol, fără utilizarea de solvent secundar (heptan).

Din tabela 1 se constată că selectivitatea realizată de solvenţii studiaţi scade în ordinea: bioxid de sulf > sulfolan > morfolină > dietilenglicol > *N*-metilpirolidonă > furfurol > dimetilformamidă. În toate cazurile însă, selectivitatea separării hidrocarburilor aromatice monociclice de cele aromatice biciclice este de aproximativ 3—4 ori mai mică decît aceea a separării aromaticelor totale de hidrocarburile parafinice.

Pentru a putea cunoaşte măsura în care selectivitatea influenţează numărul de echilibre, s-a calculat pentru separarea unui amestec de 50% α-metilnaftalină şi 50% fracţie de diizopropilbenzeni, numărul de echilibre necesare în vederea obţinerii unui rafinat cu 5% α-metilnaftalină şi a unui extract cu 95% α-metilnaftalină. Calculele s-au efectuat după metoda Treybal [8], pentru extracţia cu bioxid de sulf şi heptan şi pentru aceea cu dimetilformamidă şi heptan, deoarece aceste perechi de solvenţi prezintă aceiaşi putere de solvire, dar selectivităţile cele mai diferite. De asemenea, pe baza datelor din tabela 2 şi figura 1 s-au făcut aceste calcule şi pentru extracţia obişnuită numai cu dietilenglicol cu un conţinut de 10% apă, la 150°C, care reprezintă un caz limită din punct de vedere al coeficienţilor de distribuţie (vezi

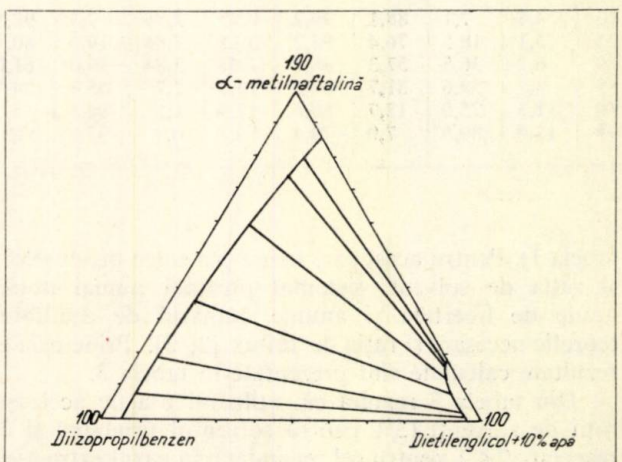


Fig. 1. Curba binodală a sistemului α-metilnaftalină-diizopropilbenzeni-dietilglicol + 10% apă.

Tabe

NATURA SOLVEN

Amestec aromatic: α-metilnaftalină (αmN) şi fracţia de diizopropilbenzeni (DIPB); Solvent secundar: *n*-hep

SOLVENT	Temperatură, °C	Materie primă αmN, % gr.	Soluţie de rafinat: solvent principal, % gr.	Soluţie de rafinat: αmN, % gr.	Soluţie de rafinat: DIPB, % gr.	Soluţie de rafinat: H, % gr.	Rafinat: cu H aromatice totale, % gr.	Rafinat: fără H αmN, % gr.	Soluţie extract: solvent principal, %gr.	Soluţie extract: αmN, % gr.	Soluţie extract: DIPB, % gr.	Soluţie extract: H, % gr.
Bioxid de sulf	—25	10	20,4	1,1	20,6	57,9	27,2	5,1	90,3	1,8	6,6	1,3
		50	19,8	6,0	12,3	61,9	22,8	32,9	85,8	8,55	3,6	2,05
		90	19,0	10,2	2,25	68,55	15,3	81,8	81,2	14,5	0,95	3,35
Dietilenglicol + 10% gr. apă „fără heptan"	150	10	4,7	6,7	88,6	—	100,0	7,1	94,9	1,0	4,1	—
		50	6,1	35,3	58,6	—	100,0	37,6	90,9	5,9	3,2	—
		90	11,2	74,4	14,4	—	100,0	83,9	85,8	13,0	1,2	—
Dietilenglicol + 10% gr. apă	150	10	3,0	2,6	29,4	65,0	33,0	8,2	97,9	0,51	1,25	0,34
		50	2,9	14,0	16,0	67,1	30,9	46,6	96,1	2,55	0,68	0,67
		90	2,8	25,5	3,2	68,5	29,5	89,0	94,1	4,62	0,22	1,06
Sulfolan + 10% gr. apă	70	10	4,1	1,8	26,6	67,5	29,7	6,4	93,5	1,4	4,25	0,85
		50	4,0	9,1	15,3	71,6	25,4	37,4	89,5	6,6	2,45	1,45
		90	3,9	15,9	2,6	77,6	21,5	85,8	85,8	11,2	0,7	2,2
Furfurol + 5% gr. apă	40	50	14,5	7,0	12,9	65,6	23,3	35,2	86,0	6,7	3,4	3,9
Morfolină + 15% g apă	30	50	3,7	13,0	16,1	67,2	30,3	44,6	94,8	3,35	0,95	0,9
Dimetilformamidă, anhidră	30	50	12,2	5,6	11,9	70,3	20,0	32,0	71,0	8,0	5,9	15,1
N-metilpirolidon + 5% gr. apă	30	50	9,7	6,3	13,1	70,9	21, 5	32,6	83,2	7,8	4,1	4,9

* Inclusiv pierderii (de ordinul a 1,5% gr.)

Tabela 2

SISTEMUL: α-METILNAFTALINĂ (αmN) – DIIZOPROPILBENZENI (DIPB) – DIETILENGLICOL CU 10% APĂ (DEG)

Temperatura: 150°C
Raţia de solvent: 3/1 (în greutate)

Materie primă αm N, % g	Soluţie rafinat: DEG, % gr.	Soluţie rafinat: αmN, % gr.	Soluţie rafinat: DIPB, % gr.	Soluţie extract: DEG, % gr.	Soluţie extract: αmN, % gr.	Soluţie extract: DIPB, % gr.	Rafinat: αmN, % gr.	Rafinat: DIPB, % gr.	Extract: αmN, % gr.	Extract: DIPB, % gr.	Extract: recuperare αmN, % gr.	Randamente, % g: rafinat	Randamente, % g: extract	Randamente, % g: pierderi	Coeficient de distribuţie: αmN	Coeficient de distribuţie: DIPB	Selectivitate
10	4,8	7,1	88,1	96,2	0,85	2,95	7,5	92,5	22,2	77,8	38,0	82,7	15,8	1,5	0,120	0,0334	3,60
25	5,1	18,5	76,4	93,2	3,12	3,68	19,5	80,5	46,0	54,0	39,2	78,8	19,8	1,4	0,168	0,0484	3,47
50	6,2	36,5	57,3	88,7	7,66	3,84	39,0	61,0	67,9	32,1	51,2	62,3	36,0	1,7	0,210	0,0636	3,30
75	8,7	59,6	31,7	84,0	13,3	2,7	65,3	34,7	83,1	16,9	62,5	43,5	54,3	2,2	0,223	0,0826	2,70
90	11,3	75,0	13,7	80,6	17,9	1,5	84,5	15,5	92,2	7,8	73,0	28,6	69,4	2,0	0,239	0,109	2,19
95	12,5	80,5	7,0	79,4	19,7	0,9	92,0	8,0	96,0	3,9	75,5	25,2	73,0	1,8	0,245	0,128	1,91

tabela 1). Pentru acest caz, fixînd puritatea produselor şi raţia de solvent, sistemul prezintă numai două grade de libertate şi anume numărul de echilibre teoretic necesare şi raţia de reflux [2, 3]. Principalele rezultate calculate sînt prezentate în tabela 3.

Din tabela 3 rezultă că, utilizînd practic aceleaşi raţii de solvenţi (3/1 pentru solventul principal şi 2 respectiv 2,4/1 pentru cel secundar), în cazul extracţiei cu dimetilformamidă este necesar un număr mult mai mare de echilibre teoretice (28) decît în cazul extracţiei cu bioxid de sulf (9,8).

Pentru domeniul de mărime al selectivităţilor şi coeficienţilor de distribuţie din tabela 1, între numerele de echilibre calculate N şi selectivităţile solvenţilor principali respectivi, se poate constata următoarea relaţie aproximativă:

$$\beta^2 \cdot N = constant.$$

La extracţia obişnuită cu dietilenglicol, pentru a se putea realiza separarea cu acelaşi număr de echilibre ca în cazul extracţiei cu bioxid de sulf — heptan, sînt necesare raţii mult mai mari de solvent. Mai mult,

l a 1

TULUI PRINCIPAL

tan (H); Raţie solvent principal (αmN + DIPB): 4/1 (în greutate); Raţie H/(αmN + DIPB): 2/1 (în greutate)

Extract			Randamente, % gr.					Coeficient de distribuţie		Selectivitate β între α mN şi DIPB	Coeficient distribuţie		Selectivitate β între aromatice totale şi heptan
cu H	fără H		cu H			fără H		α mN,	DIPB,		aromatice totale,	heptan,	
aromatice totale, % gr.	α mN, % gr.	recuperare α mN, % gr.	rafinat	extract	pierderi	rafinat	extract*	m	n		m'	n'	
87,6	21,5	61,7	88,0	10,6	1,4	70,5	29,5	1,64	0,320	5,12	0,377	0,022	16,7
85,5	70,5	63,9	82,0	16,4	1,6	55,0	45,0	1,43	0,293	4,88	0,660	0,033	20,0
82,5	94,2	70,5	72,0	26,3	1,7	32,4	67,6	1,41	0,420	3,36	1,240	0,049	25,3
100,0	19,6	38,4	—	—	—	78,7	21,3	0,149	0,046	3,24	—	—	—
100,0	65,2	54,8	—	—	—	56,1	43,9	0,167	0,054	3,10	—	—	—
100,0	91,8	73,1	—	—	—	24,1	75,9	0,175	0,083	2,11	—	—	—
84,0	28,9	18,5	97,4	1,6	1,0	93,5	6,5	0,196	0,043	4,55	0,055	0,0053	10,4
82,9	79,0	21,0	94,5	3,7	1,8	86,5	13,5	0,183	0,042	4,33	0,107	0,01	10,7
82,0	95,5	21,9	91,5	7,8	1,3	79,8	20,2	0,180	0,069	2,61	0,168	0,0154	10,9
87,2	24,7	47,2	92,5	6,4	1,1	80,9	19,1	0,775	0,161	4,82	0,199	0,013	15,4
85,9	73,0	51,3	86,0	13,8	1,2	64,5	35,5	0,725	0,160	4,53	0,370	0,021	17,5
83,5	94,3	52,3	80,0	19,0	1,0	50,5	49,5	0,705	0,259	2,73	0,644	0,030	21,4
72,2	66,5	63,1	77,5	21,5	1,0	52,7	47,3	0,96	0,263	3,68	0,506	0,060	8,4
82,8	77,8	26,7	93,0	6,0	1,0	82,8	17,2	0,258	0,059	4,37	0,148	0,0134	11,1
48,3	57,2	80,8	50,0	48,6	1,4	29,5	70,5	1,43	0,495	2,89	0,795	0,216	3,7
71,1	65,5	69,3	74,6	24,0	1,4	47,0	53,0	1,23	0,313	3,93	0,613	0,069	8,9

Tabela 3

NUMĂRUL DE ECHILIBRE NECESAR

	Bioxid de sulf-heptan		Dimetil-form-amidă–heptan	Dietilenglicol (DEG)	
Concentraţia de α-metilnaftalină, %gr.					
amestecul aromatic	50		50	50	
rafinat	5		5	5	
extract	95		95	95	
Temperatura de extracţie, °C	—25		+25	+150	
Raţia de solvent principal	1,5/1	3,0/1	3,0/1	8,0/1	4,0/1
Raţia de solvent secundar (sau reflux în cazul DEG)	1,0/1	2,0/1	2,4/1	1,0/1	0,4/1
Numărul necesar de echilibre teoretice (*N*)	11,5	9,8	28	11	∞

reducînd la jumătate raţiile de solvent şi reflux, rezultă ca necesar un număr infinit de echilibre teoretice. În afară de datele cuprinse în tabelă, s-a calculat că, folosind o raţie de dietilenglicol de 4/1 şi o raţie de reflux de 0,4/l, într-un extractor care ar realiza 11 echilibre, puritatea produselor s-ar reduce considerabil (concentraţia α-metilnaftalinei în rafinat ar creşte la 10%, iar în extract ar scădea la 80%).

Pornind de la faptul cunoscut că un solvent selectiv este cu atît mai eficient cu cît pentru separaţia dorită reclamă un număr mai mic de echilibre teoretice şi o raţie mai mică, se poate încerca să se evalueze comportarea unui solvent printr-o singură mărime, în definirea căreia să se aibă în vedere următoarele considerente:

— numărul de echilibre teoretice conform relaţiei redate este cu atît mai mic cu cît mărimea β^2 este mai mare;

— raţia necesară de solvent este cu atît mai mică cu cît coeficientul de distribuţie este mai mare.

În consecinţă, mărimea dorită, care va fi denumită „factor de eficienţă", va avea forma: β^2. m.

Pentru a scoate în evidenţă comportarea relativă a solvenţilor studiaţi, în tabela 4 se prezintă valorile selectivităţilor, coeficienţilor de distribuţie şi factorilor de eficienţă, raportate la cele ale sulfolanului luat ca termen de comparaţie.

În ceea ce priveşte selectivitatea relativă, ordinea solvenţilor este aceea arătată anterior. Coeficienţii de distribuţie relativi scad în ordinea: bioxid de sulf = dimetilformamidă > *N*-metilpirolidonă > furfurol > sulfolan > morfolină > dietilenglicol.

După factorul de eficienţă, clasificarea solvenţilor principali este: bioxid de sulf > *N*-metilpirolidonă > sulfolan > furfurol > dimetilformamidă > morfolină > dietilenglicol.

Tabela 4

VALOAREA RELATIVĂ A SELECTIVITĂŢILOR ŞI COEFICIENŢILOR DE DISTRIBUŢIE PENTRU SEPARAREA α-METILNAFTALINEI DE FRACŢIA DE DIIZOPROPILBENZENI CU DIFERIŢI SOLVENŢI PRINCIPALI ŞI HEPTAN CA SOLVENT SECUNDAR

Solvent	Selectivitate relativă, β_r	Coeficient de distribuţie relativ al α-metilnaftalinei, m_r	Factor de eficienţă $\beta_r^2 \cdot m_r$
Bioxid de sulf	1,08	1,97	2,30
Dietilenglicol	0,96	0,26	0,24
Sulfolan	1,00	1,00	1,00
Furfurol	0,81	1,32	0,87
Morfolină	0,97	0,36	0,34
Dimetilformamidă	0,64	1,97	0,81
N-metilpirolidonă	0,87	1,68	1,25
Dietilenglicol fără heptan	0,69	0,23	0,11

Se constată prin urmare că după selectivitate se obţine o clasificare diferită faţă de aceea rezultată după coeficientul de distribuţie. Factorul de eficienţă elimină ambiguitatea, întrucît ţine seama atît de selectivitate cît şi de coeficientul de distribuţie.

Factorul de eficienţă calculat scoate încă o dată în evidenţă superioritatea extracţiei cu doi solvenţi (DEG — heptan) faţă de aceea cu un singur solvent (DEG).

Din examinarea datelor prezentate reiese că, pentru separarea α-metilnaftalinei de fracţia de diizopropilbenzeni cu ajutorul solvenţilor studiaţi, extracţia cu bioxid de sulf şi heptan este cea mai eficace, iar extracţia obişnuită cu dietilenglicol este cea mai puţin indicată. Este evident însă că în alegerea definitivă a solvenţilor pentru o asemenea separare trebuie ţinut seamă şi de alte considerente ca: corosivitate, tensiune de vapori, densitate, tensiune interfacială, căldură latentă de vaporizare, toxicitate, cost etc.

2. Solventul secundar

După cum s-a menţionat, datele referitoare la influenţa solventului secundar asupra selectivităţii procesului de extracţie cu doi solvenţi s-au luat din literatură [5] şi sînt redate în tabela 5. În toate cazurile s-a folosit acelaşi solvent principal, şi anume dimetilformamida.

Din punct de vedere al solventului secundar folosit, se constată că selectivitatea procesului de extracţie creşte prin utilizarea parafinelor cu greutate moleculară mai mare. Eterul de petrol (fracţiune petrolieră care conţine în afară de heptan şi parafine cu greutate moleculară mai mică) realizează selectivităţi apropiate dar mai mici decît heptanul. La acelaşi număr de atomi de carbon, olefinele şi naftenele conduc la selectivităţi mai slabe decît parafinele. Olefinele cu un număr de atomi de carbon sensibil mai mare decît al parafinelor determină însă selectivităţi mai mari.

Tabela 5

NATURA SOLVENTULUI SECUNDAR [5] SOLVENT PRINCIPAL: DIMETILFORMAMIDĂ

Amestec supus separării	Solvent secundar				
	heptan	hexadecan (cetan)	hexadecen (ceten)	metilciclohexan	eter de petrol
	Selectivitatea sistemului				
Butilbenzen — decan	2,0	5,6	3,4	1,6	1,9
Tetralină — decan	2,1	6,0	3,7	1,7	2,0
Metilnaftalină — decan	3,4	13,2	6,6	2,4	2,8
Tetralină-butilbenzen	1,06	1,07	1,07	1,06	1,05
Metilnaftalină-butilbenzen	1,7	2,36	1,93	1,5	1,47
Metilnaftalină-tetralină	1,62	2,2	1,78	1,41	1,4

Alegerea solventului secundar depinde, în afară de cele arătate, şi de stabilitatea sa în prezenţa solventului principal, posibilitatea de separare de materia primă şi de solventul principal, costul său etc.

Din tabela 5 mai rezultă că, indiferent de solventul secundar utilizat, separarea de parafine (decan) se poate realiza cu o selectivitate crescîndă în ordinea butilbenzen, tetralină, metilnaftalină. Separarea butilbenzenului este mai uşoară din amestecul cu metilnaftalină decît din acela cu tetralină. De altfel, această din urmă separare prezintă cea mai mică selectivitate dintre toate sistemele prezentate. În ceea ce priveşte separarea metilnaftalinei de tetralină, aceasta se realizează cu o selectivitate ceva mai mică decît separarea metilnaftalinei de butilbenzen.

Bibliografie

1. *** Brevet nr. 1326487, Franţa, 1. IV. 1963.
2. Grigoriu, D. şi Precup, I. În: Petrol şi Gaze, 18, nr. 4, 1967, p. 198.
3. Grigoriu, D. şi Precup, I. În: Chemistry, Oil and gaz in România, nr. 2, 1967, p. 100.
4. Hagerty, F. P. Brevet nr. 618753, Belgia, 28. IX. 1962.
5. Hutton, G. D. În: Petroleum Refiner, 43, nr. 8, 1964, p. 138.
6. Papadopoulos, M. N. şi Deal, H. C. Brevet nr. 2999892, S.U.A., 2. IX. 1962.
7. Somekh, S. G. În: Petroleum Refiner, 42, nr. 10, 1963, p. 157.
8. Treybal, E. R. Liquid Extraction, Mc Graw Hill, New-York, 1963, p. 314.

A. Rhoe

REACȚIILE DE HIDROGENARE A HIDROCARBURILOR NESATURATE

Reacțiile de hidrogenare a hidrocarburilor nesaturate și aromatice au constituit un subiect de cercetare larg abordat încă de la începutul secolului. Majoritatea studiilor s-au concentrat însă asupra olefinelor inferioare $C_2 - C_4$ (C_5) și a benzenului (eventual omologii săi), adică acolo unde numărul relativ mic de izomeri ușura studiul.

În ultimul timp în industria petrochimică și de prelucrare a țițeiului se aplică o serie de procedee termice și catalitice (pirolize, cracări și dehidrogenări) care duc la amestecuri de parafine, olefine, diolefine, acetilene și aromatice cu intervale de fierbere între 50 și 200°C (300°C). În multe cazuri prelucrarea acestor fracțiuni implică reacții de hidrogenare pentru îndepărtarea acetilenelor sau a acetilenelor și diolefinelor. Aceste hidrocarburi dau foarte ușor reacții de polimerizare și autooxidare cu formare de compuși cu greutate moleculară mare care impurifică produsul final, se depun pe aparatura de distilare-fracționare și, în cazul în care produsul final se întrebuințează drept combustibil de motor, pe conducte de alimentare, supape și cilindri.

Hidrocarburile monoolefinice au o reactivitate mai mică și prezența lor în produsele lichide este interesantă, ele constituind materia primă pentru o serie de procese de alchilare (detergenți, aditivi pentru uleiuri), hidratări la alcooli etc. În cazul întrebuințării produselor lichide drept benzine de motor, monoolefinele sînt în general admise și prezintă avantajul unei cifre octanice mai mari decît parafinele corespunzătoare și o stabilitate la oxidare acceptabilă. Numai în cazuri speciale, cum ar fi întrebuințarea produsului final pentru extragerea hidrocarburilor aromatice sau ca benzine avion, este necesară îndepărtarea practic completă și a monoolefinelor.

Hidrogenarea hidrocarburilor aromatice se practică atît pentru obținerea de ciclohexan și decalină cît și pentru îmbunătățirea calității unor produse (uleiuri minerale, petroluri, motorine), urmărindu-se fie hidrogenarea totală, fie numai hidrogenarea unui ciclu.

Avînd în vedere importanța industrială din ce în ce mai mare a reacțiilor de hidrogenare și faptul că, deși reacțiile de hidrogenare se studiază de mult timp, mai sînt multe domenii în care nu s-a ajuns la o concluzie unanim admisă, se va face o trecere în revistă a problemelor ridicate de reacțiile de hidrogenare a hidrocarburilor nesaturate și aromatice, insistîndu-se asupra datelor obținute recent și asupra domeniilor în care încă nu s-au obținut rezultate suficiente sau definitive.

Prezentarea se va face separat pentru hidrocarburi nesaturate și pentru hidrocarburi aromatice, urmărindu-se însă aceeași schemă de prezentare.

1. Echilibre chimice

Reacțiile de hidrogenare sînt reacții reversivile. Poziția echilibrului care se stabilește este în funcție de structura hidrocarburii nesaturate și a celei hidrogenate, de temperatură și de presiunea parțială a hidrogenului.

În seria *n*-alchenelor și a *n*-alcanilor, cu creșterea numărului de atomi de carbon în moleculă, diferența de energii libere de formare scade, după cum este reprezentat în figura 1.

La temperaturi ridicate, pe lîngă reacțiile de hidrogenare — dehidrogenare apar și reacții de rupere a legăturii carbon-carbon. În tabela 1 sînt prezentate variațiile cu temperatura ale constantelor de echilibru ale reacțiilor competitive de hidrogenare a hexenei și de rupere a legăturii carbon-carbon [2]. Reacțiile de hidrogenare se realizează la temperaturi cît mai scăzute posibil cinetic, echilibrul se deplasează prin presiune de hidrogen ridicată și se utilizează catalizatori pentru mărirea vitezei de reacție.

2. Călduri de hidrogenare

Reacția de hidrogenare a hidrocarburilor nesaturate este o reacție exotermă. Examinarea căldurilor de hidrogenare prezintă interes atît din punct de vedere practic cît și teoretic.

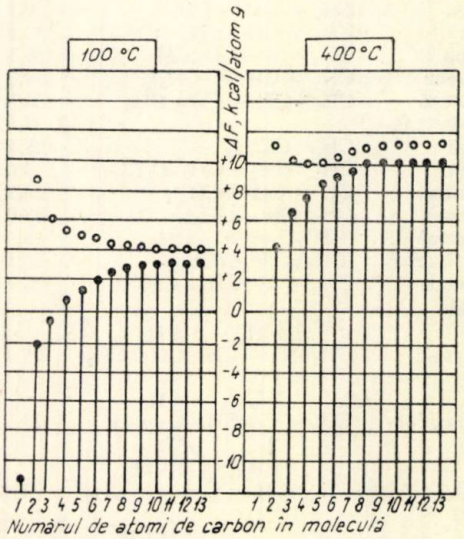


Fig. 1. Variația energiei libere de formare cu greutatea moleculară la *n*-parafine și *n*-olefine [1].

Tabela 1

PARAMETRII TERMODINAMICI AI UNOR REACȚII COMPETITIVE ai *n*-HEXENEI

Reacția	k_p la diverse temperaturi (°K)				ΔH/700°K kcal/Kmol
	298	600	700	900	
$n\text{-}C_6' + H_2 \rightleftarrows n\text{-}C_6$	16	3,7	2,6	0,4	—31,10
$n\text{-}C_5' \rightleftarrows 2\ C_3'$	—7	+0,2	+1,4	+2,4	19,12

Practic este necesară cunoașterea cantităților de căldură degajată în cursul reacției, pentru a se putea dimensiona tehnologic utilajele.

Teoretic căldura de hidrogenare prezintă două serii de informații:

a) informații asupra structurii și stabilității hidrocarburilor și a dublelor legături [3];

b) informații asupra vitezei de reacție [4].

a) *Informații asupra structurii și stabilității hidrocarburilor și a dublelor legături*

În tabela 2 sînt prezentate căldurile de hidrogenare ale unor hidrocarburi monoolefinice, iar în tabela 3 căldurile de hidrogenare ale unor diolefine și hidrocarburi aromatice. Din tabela 2 rezultă că substituirea atomilor de hidrogen de la atomii de carbon ai dublei legături duce la scăderea căldurii de hidrogenare, deci la stabilizarea moleculei. Acest fenomen este explicat de diferiții autori fie ca urmare a efectului inductiv, respingător de electroni al grupelor alchil [5], fie ca un efect al hiperconjugării legăturii π cu grupele metilice sau metilenice adiacente [6, 7]. Din tabela 2 rezultă că numărul grupelor alchil

Tabela 2

CĂLDURI DE HIDROGENARE ALE UNOR MONOALCHENE

Substanțe		k cal/mol
Etenă	$CH_2 = CH_2$	32,8
1-Propenă	$CH_2 = CH - CH_3$	30,1 medie
1.Butenă	$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$	30,3 30,2
1-Heptenă	$CH_2 = CH(CH)_2CH_3$	30,1
terț-Butilenă	$CH_2 = CH - C(CH_3)_3$	30,3
cis, 2-butenă	$CH_3 - CH = CH - CH_3$	28,6
trans, 2-butenă	—	27,6
Izobutenă	$CH_2 - C(CH_3)_2$	28,4 medie
2-Pentenă	$CH_3 - CH = CH - C_2H_5$	28,0 28,0
Ciclopentenă	$CH = CH - (CH_2)_3$	26,9
Ciclohexenă	$CH - CH - (CH_2)_4$	28,6
Trimetiletenă	$(CH)_3C = CH - CH_3$	26,9 medie
Tetrametiletenă	$(CH_3)_2C = C(CH_3)_2$	26,6 26,7
2, 4-Dimetil-1-pentenă	$CH_2 = C(CH_3) - CH_2 - CH(CH_3) - CH_3$	26,7
2-4-Dimetil-2-pentenă	$CH_3 - C(CH_3) = CH - CH(CH_3) - CH_3$	25,2
2-4,4-Trimetil-1-pentenă	$CH_2 = C(CH_3) - CH(CH_3CH_3) - CH_3$	25,5
4,4-Metil-*cis*-2-pentennă	$CH_3 - CH = CH - C(CH_3CH_3) - CH_3$	30,8
4,4-Metil-*trans*-2-pentenă	$CH_3 - CH = CH - C(CH_3CH_3) - CH_3$	26,5

influențează căldura de hidrogenare, și nu lungimea lor. Între căldurile de hidrogenare ale izomerilor cis și trans ai aceleiași hidrocarburi există o diferență însemnată. Explicația căldurii de hidrogenare mai mare a izomerilor cis este dată de configurația sterică a acestora [8], în care poziția celor doi substituenți duce la o tensiune sterică.

La moleculele cu duble legături conjugate, căldura de hidrogenare scade. Acest efect este mai mic la sistemele cu conjugare deschisă (2-4 kcal/mol) și mai mare (20—36 kcal/mol) la sistemele cu conjugare aromatică, puternic stabilizate.

Din examinarea căldurilor de hidrogenare (tabela 3)

Tabela 3

CĂLDURILE DE HIDROGENARE ALE UNOR HIDROCARBURI CU DUBLE LEGĂTURI CONJUGATE ȘI AROMATICE, KCAL/MOL

Substanțe	Calculat[1])	Observat	Energie de conjugare
1,4-Pentadienă	60,6 (3)	60,8	—
1,5-Hexadienă	60,6 (3)	60,5	—
1,3-Butadienă	60,6 (3)	57,1	3,5
Ciclopentadienă	53,8 (10)	50,9	2,9
1,3-Ciclohexadienă	57,2 (11)	55,4	1,8
Benzen	85,8 (11)	49,8	36,0
Etilbenzen	84,1 (11,12)	48,9	35,2
o-Xilen	82,4 (11,12)	47,3	35,1

[1]) Cifrele din paranteză indică monoalchene de referință din tabela 2.

prezentate rezultă că pentru calcule practice, de exemplu, în cazul hidrogenării olefinelor din fracțiuni petroliere, se poate lua o valoare medie de 28—30 kcal/mol. Numai în cazul hidrogenării unor compuși puri este necesară evaluarea exactă a căldurii de reacție, pentru că în acest caz pot apărea variații de pînă la 15%.

b) *Informații asupra vitezei de reacție*

La compararea hidrogenării unor hidrocarburi cu structură analogă, în care căldura de reacție este o măsură a influenței factorilor termodinamici (grade de liberate în complexul activat) asupra vitezei de reacție, se constată o relație strînsă între viteza reacțiilor de hidrogenare și căldura de hidrogenare [4].

3. Echilibre de adsorbție a hidrocarburilor nesaturate și formarea de complecși

În prezent este unanim admis că hidrogenarea hidrocarburilor nesaturate este precedată de chemisorbția acestora. Cunoașterea stării de adsorbție a nesaturatelor este necesară pentru că reacția de hidrogenare are loc cu hidrocarbura în stare adsorbită sau cu o specie chimică care derivă din aceasta [8, 9].

Există foarte puține date de chemisorbție a hidrocarburilor nesaturate în prezența hidrogenului și adsorbția în absența hidrogenului duce la specii chimice complet diferite [10].

Din această cauză, în prezent, în lipsa unor date corespunzătoare, discuțiile asupra stării olefinelor chemisorbite în cursul reacțiilor de hidrogenare se bazează pe interpretarea datelor cinetice, pe distribuția produșilor și pe compararea cu complecși metal-hidrocarburi nesaturate [4, 10].

Deşi structura exactă a hidrocarburilor nesaturate chemisorbite nu este încă pe deplin stabilită, există foarte multe dovezi care pledează în favoarea unei structuri de complex π [9] cu catalizatorul [4, 11, 12, 13, 14, 15].

Tabela 4

CONSTANTELE DE FORMARE A COMPLECŞILOR HIDROCARBURILOR NESATURATE CU IONUL Ag^+

Compus	k	compus	k
Etilenă	22,3	1-4-pendadienă	10,8
Propilenă	9,1	1-5-hexadienă	28,8
1-Hexenă	4,3	1-6-heptadienă	14,7
1-Octenă	2,6	1-7-octadienă	11,3
cis, 2-hexenă	3,1	1-8-nonadienă	10,4
trans, 2-hexenă	0,8	trans, 1-3-pentadienă	3,5
cis, 2-octenă	2,2	cis, 1-3-pentadienă	4,4
trans, 2-coctenă	0,4		
2-Hexină	2,0		
3-Hexină	2,6		
2-Heptină	1,6	Constantele de echilibru (1/mol)	
1,3-Butadienă	4,2	sînt pentru complecşi olefine-	
Izopren	3,1	azotat de argint în etilenglicol	
2,3-Dimetil-1-3, butadienă	1,9	la 40°C	

Tabela 5

VALORI MEDII ALE LUI K (CONSTANTA DE ECHILIBRU DE FORMARE A COMPLEXULUI), PROCENTE DIN VALOAREA PENTRU α-OLEFINĂ

$R—CH = CH_2$	100
$RCH = CH—CH_3$ (cis)	79
$R(CH_3)C = CH_2$	54
$RCH = CH—CH_3$ (trans)	19
$RCH = C(CH_3)_2$	15
$(CH_3)_2C = C(CH_3)_2$	2

Tabela 6

VARIAŢIA LUI *K* (CONSTANTA DE ECHILIBRU DE FORMARE A COMPLEXULUI) CU POZIŢIA DE SUBSTITUŢIE A GRUPEI METIL

		k
Referinţă	1-hexenă	4,3
substituţie în α	3-metil-1-hexenă	2,7
substituţie în β	4-metil-1-hexenă	2,5
substituţie în γ	5-metil-1-hexenă	3,1
substituţie în δ	1-heptenă	3,2

Tabela 7

HIDROGENAREA OLEFINELOR SUBSTITUITE

	a Viteza	b -ΔH	c K_{Ag}	d 1/RF
	cc/min	kcal/mol	1/mol	
1-Pentenă	14,4	29,6	4,9	—
cis, 2-Pentenă	14,8	29,9	4,3	4,3
4-Metil-1-pentenă	14,8	29,0	2,8	—
2-Metil-1-pentenă, *trans*-4-metil-2-pentenă	10,4	27,7	2,1	3,8
	6,8	26,4	0,7	2,5
2, 4, 4-trimetil-2-pentenă	5,6	26,8	—	2,3
2, 4, 4-trimetil-1-pentenă	1,3	25,5		
1-Undecenă	11,5	29,6		

a) pentru 7×10^{-2} moli-soluţie, unde vitezele sînt independente de concentraţie pe catalizator de Pt tip Adam (30 mg) în metanol (25c.c.).

b) Valorile notate* sînt determinate esperimental, Turne, R.B., Netteton, D. E. şi Perelnen, M. În: J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 1430); restul valorilor sînt calculate din cele de mai sus şi din datele asupra combustiei. Bartolo, H. F. şi Rossini, F. B. În: J. Phys. Chem., **64**, 1960, p. 1685.

c) Constantă de echilibru pentru complexul de olefină azotat de argint la 40° în etilenglicol.

d) Azotat de argint pe silicagel în ciclohexan-acetat de etil (17:3) la 0°C.

În tabelele 4, 5 şi 6 sînt prezentate constantele de formare a complecşilor cu ion Ag^+ a unor hidrocarburi nesaturate (29). După cum rezultă formarea complecşilor este legată de structura sterică şi de starea electronică a hidrocarburii nesaturate. Constanta de formare a complexului şi stabilitatea acestuia scad o dată cu creşterea numărului de substituenţi la dubla legătură, cu creşterea greutăţii moleculare a olefinei, cu ramificarea catenei principale şi cu creşterea volumului substituentului la dubla legătură.

Scăderea constantei de formare a complexului la diene conjugate faţă de monolefine se datoreşte faptului că interacţiunea dintre o dublă legătură şi ionul metalic este slăbită prin delocalizarea (conjugarea) dublelor legături. Per total însă adsorbţia pe doi centri a dienei conjugate va fi mai puternică decît a monoolefinei.

În unele cazuri [4, 23] s-a putut stabili o proporţionalitate între viteza reacţiilor de hidrogenare şi constanta de formare a complexilor cu Ag^+ a unor hidrocarburi. Pentru pentene substituite această dependenţă este ilustrată de tabela 7 şi figura 2.

Datele experimentale referitoare la formarea de complecşi analogi cu cei ai ionului de $Ag+$ de către ionii celorlalte metale tranziţionale cu hidrocarburile nesaturate inferioare arată o comportare asemănătoare.

Stabilitatea legăturii olefină-catalizator în hidrogenarea eterogenă este mult mai mică decît cea a complecşilor cu ioni ai metalelor tranziţionale. La complecşi organometalici liganzii electronegativi stabilizează legătura olefină-metal. S-a emis ipoteza [16] că în cataliza eterogenă de hidrogenare rolul liganzilor din complecşii organometalici îl au fie atomii electronegativi legaţi de metal (S, O), fie atomii de metal care înconjoară centrul activ; astfel se explică necesitatea existenţei unei dimensiuni minime a unităţii catalitice, sub care s-a constatat că activitatea catalizatorului scade [17, 18].

Este interesant de remarcat că pe baza aceloraşi considerente se explică otrăvirea catalizatorilor de

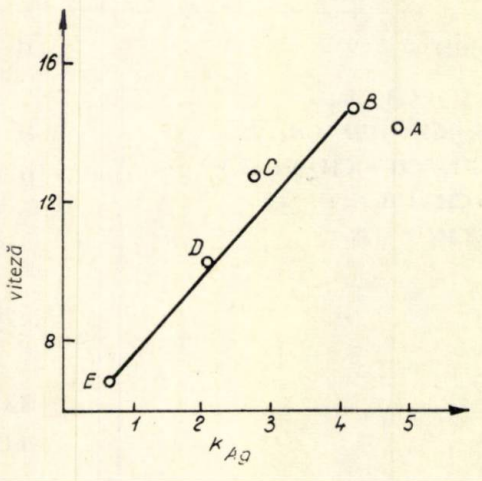


Fig. 2. Relaţia dintre viteza de hidrogenare pe platină în soluţie de metanol şi constanta de complexare cu Ag pentru pentene [4]:
A-cis-2-pentenă; *B*-1-pentenă; *C*-4-metil-1-pentenă; *D*-2-metil-1-pentenă; *E-trans*-4-metil-1-pentenă.

hidrogenare cu compuşi bazici cu sulf sau azot, ioni de Cl^- sau OH^- [19]. Aceştia sînt mai buni donori de electroni şi formează cu catalizatorul complecşi mai stabili decît cei ai anumitor olefine. Analog se explică şi hidrogenarea selectivă a acetilenelor şi diolefinelor la olefine, pe catalizatori otrăviţi [20, 21, 22], acetilenele şi diolefinele fiind mai puternic chemisorbite decît otrăvurile, iar olefinele rezultate mai slab chemisorbite decît acestea.

4. Viteza reacţiilor de hidrogenare a hidrocarburilor nesaturate

Studiul cinetic al reacţiilor de hidrogenare a hidrocarburilor nesaturate este extrem de complicat, datorită faptului că există un număr foarte mare de variabile: a) structura hidrocarburii (olefină, diolefină, acetilenă); b) catalizatorul (metal, stare de valenţă, suport); c) variabilele procesului (temperatură, presiune, raport hidrogen/olefină etc.).

Există un număr foarte mare de studii efectuate asupra hidrocarburilor nesaturate inferioare. În domeniul de hidrocarburi peste C_6 există mult mai puţine date şi mai greu sistematizabile.

Viteza reacţiei de hidrogenare depinde de structura hidrocarburii nesaturate, ceea ce este ilustrat de hidrogenările competitive ale unor olefine cu diferiţi substituenţi la dubla legătură (tabele 7 şi 8).

În general, viteza de hidrogenare scade cu numărul de substituenţi la dubla legătură şi este mai mare la izomerii cis decît la izomerii trans, aceiaşi factori (în special factorul steric) determinînd şi mărimea căldurii de reacţie şi viteza reacţiilor.

În unele cazuri [4] la hidrogenarea competitivă a două olefine se observă că viteza absolută a reacţiei de hidrogenare scade. Aceasta se explică prin blocarea suprafeţei catalizatorului cu hidrocarbura mai puternic adsorbită, dar care se hidrogenează cu viteză mică.

Hidrogenarea hidrocarburilor acetilenice este ilustrată în tabela 9. Rezultă că, în general, hidrogenarea triplei legături la legătură dublă are loc cu viteză mai mică decît hidrogenarea acesteia, datorită faptului că tripla legătură este mai puternic stabilizată decît dubla legătură (norul de electroni mai compact). Cu toate acestea, chemisorbţia mai puternică a acetilenelor faţă de olefinele corespunzătoare face ca reacţia de hidrogenare să decurgă cu selectivitate mare, olefina fiind eliminată de pe catalizator imediat după formare.

Este interesant de observat [4] că la acetilene, spre deosebire de olefine, viteza de hidrogenare creşte o dată cu numărul de substituenţi în moleculă. Explicaţia constă în scăderea stabilităţii (prea mari) a complexului de chemisorbţie cu catalizatorul, prin analogie cu scăderea corespunzătoare a stabilităţii complecşilor organometalici [4].

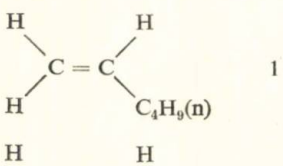
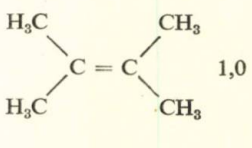
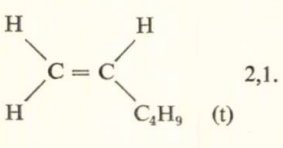
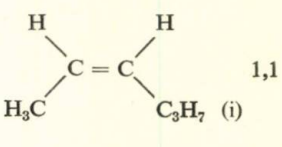
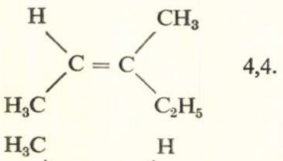
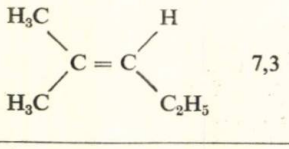
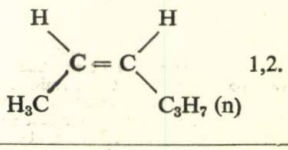
Studiile de hidrogenare pe hidrocarburi pure au fost confirmate de studiile de hidrogenare (hidrofinare) a benzinelor cu conţinut mare de nesaturate [24, 25].

În tabela 10 este prezentată compoziţia pe grupe structurale a olefinelor dintr-o benzină de cracare termică. Hidrofinarea acestei benzine comparativ cu a unei materii prime sintetice (*n*-heptan + 1-octenă), cu şi fără sulf, este ilustrată în figura 3. Rezultă că viteza de hidrogenare a 1-octenei este mai mare decît cea a olefinelor din benzina de cracare termică şi, de asemenea, se observă efectul inhibitor al adăugării de compuşi cu sulf (tiofen + butilmercaptan).

O indicaţie în plus asupra vitezei mai mari de hidrogenare a olefinelor puţin ramificate faţă de olefinele puternic ramificate s-a obţinut prin sepa-

Tabela 8

VITEZA RELATIVĂ DE HIDROGENARE A UNOR OLEFINE

Grupa A[b] Hidrocarbură viteză	Grupa B[c] hidrocarbură viteză	Grupa C[c] hidrocarbură viteză
$CH_3-C(CH_3)=CH_2$ 1	 1	 1,0
cis $CH_3-CH=CH-CH_3$ 2,3		
trans $CH_3-CH=CH-CH_3$ 2,3		
$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ 4,8	 2,1.	
$CH_2=CH_2$ 138		 1,1
	 4,4.	
	 7,3	 1,2.

a) Nu se poate face comparaţie între grupele A, B, C.
b) Catalizator NI/cărbune şi Co/cărbune.
c) Catalizator de Pt.

Tabela 9

HIDROGENAREA SELECTIVĂ A UNOR ACETILENE

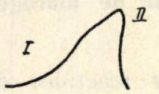
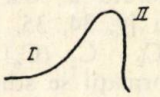
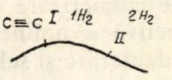
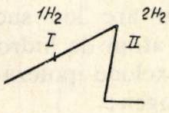
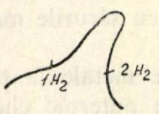
Nr. crt.	Compus	Formula	Solvent şi catalizator	Forma curbei cinetice	Viteza (m 1/min) I	Viteza (m 1/min) II	Selectivitatea, %
1	1-Hexenă 0,96 g	$CH_3(CH_2)_3—C = C$	metanol 30 cm³ 0,006 g Pd		4,8	13,6	97,7
2	1-Heptină 0,96 gr.	$CH_3—(CH_2)_4—C = C$	metanol 30 cm³ 0,06 g Pd		5	15,4	98,8
3	Vinil-metil-acetilenă 0,86 gr.	$OH_2 = CH—C = C—CH_3$	metanol 30 cm³ 0,001 g Pd		15—6	—	47,0
4	Vinil-etil-acetilenă 1,2 gr.	$CH_2 = C—C = C—C_2H_5$	metanol 30 cm³ 0,001 g. Pd		2,0; 6,3	—	35,5
5	Izopropenil-acetilenă	$CH_2 = C—C = CH$ CH_3	metanol 50 cm³ 0,004 g Pd		11	58	88

Tabela 10

TIPURI DE OLEFINE ÎN BENZINE DE CRACARE TERMICĂ

Olefine	% volum din total olefine
$R—CH_3 = CH_2$	33
$R_2—C = CH_2$	7
Olefine cu dublă legătură internă	
$R—CH = CH—R$ (*trans*)	9
$R—CH = CH—R$ (*cis*)	4
$R_2—C = CHR$	16
Alte olefine	31

rarea cromatografică a porţiunii saturate dintr-o materie primă şi din produsul hidrofinat. Cifra

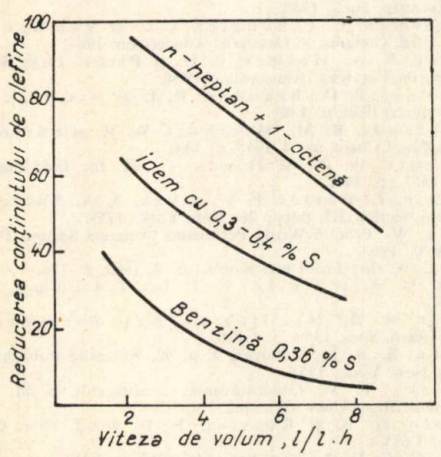


Fig. 3. Efectul sulfului şi tipului de olefină asupra vitezei de hidrogenare în hidrofinarea pe catalizator de oxizi de nichel şi tungsten [25].

Tabela 11

HIDROFINAREA UNOR BENZINE CU CONŢINUT MARE DE SULF

	Benzină de cracare catalitică			Benzină de cracare termică + reformare termică		
	alimentare	produs la condiţii de lucru, vol./vol. h		alimentare	produs la condiţii de lucru vol./vol.h	
		10	5		10	5
Sulf total, % gr.	0,225	0,150	0,109	0,195	0,033	0,03
Sulf mercaptanic, %gr.	0,0	0,006	0,004	0,120	0,011	0,008
Cifră de brom	58	47	48	110	74	
Cifră de anhidridă maleică	11	5	3	13	2	1
Cifră octanică F_2 neetilat	81,9	82	81,5	76,1	76,6	76,2
+ 1 ml TEP	83,0	83,0	83,6		81,3	81,2
+2 ml TEP	83,9	84,8	84,7	79,6	83,1	83,3
Susceptibilitate la etilare	0,29	0,34	0,37	0,36	0,80	0,87
Reducere, %:						
Sulf		33	52		83	85
Diolefine conjugate		55	73		85	92
Monoolefine		18	16		31	—

octanică F_1 a fracţiunii saturate din produsul hidrofinat este mai mică cu 1,1 unităţi decît cea corespunzătoare a materiei prime, deci produsul este mai bogat în parafine cu grad mic de ramificare.

În tabela 11 sînt prezentate rezultatele hidrofinării unor benzine provenite din procese de cracare

termică şi catalitică. Rezultă că în toate cazurile diolefinele conjugate sînt puternic hidrogenate, monoolefinele puţin hidrogenate, descompunerea compuşilor cu sulf ocupînd o poziţie intermediară.

5. Mecanismul reacţiilor de hidrogenare a hidrocarburilor nesaturate

Studiul mecanismelor reacţiilor de hidrogenare a hidrocarburilor nesaturate a fost expus recent într-o serie de publicaţii [9, 34, 35, 36, 37] lucrîndu-se pe hidrocarburi $C_2 - C_5$ (C_6). Pentru a se obţine maximum de informaţii se studiază simultan reacţii de hidrogenare, de izomerizare a dublei legături, de hidrogenare selectivă a polinesaturatelor la monoolefine şi reacţii de deuterare şi schimb izotopic.

Concluziile generale ale acestor lucrări sînt următoarele:

— adiţia de hidrogen are loc succesiv, adiţionîndu-se pe rînd cîte un atom de hidrogen. În unele cazuri nu se poate însă exclude ipoteza adiţiei simultane a doi atomi de hidrogen;

— olefina este adsorbită într-o stare asemănătoare cu cea din complecşii π cu sărurile metalelor tranziţionale;

— la hidrogenarea pe metale la temperaturi nu prea ridicate olefina este puternic chemisorbită, iar hidrogenul slab chemisorbit;

— reacţia de hidrogenare este reversibilă, pe majoritatea catalizatorilor avînd loc în acelaşi timp cu trecerile de la olefină neadsorbită la olefină absorbită şi apoi la radical alchil şi trecerile inverse;

— trecerea de la radical alchil la parafină se face (la conversii mici) prin extragere de hidrogen de la un alt radical alchil şi nu prin combinare cu atomi sau molecule de hidrogen.

6. Aplicaţii industriale ale reacţiilor de hidrogenare în tratarea benzinelor

O aplicaţie particulară în care are loc practic numai hidrogenarea de hidrocarburi nesaturate este hidrogenarea blîndă a benzinelor de piroliză (27). În acest caz se urmăreşte numai eliminarea diolefinelor şi a acetilenicelor care dau gume. În tabela 12 se prezintă analiza materiei prime şi a produselor obţinute. Se observă că prin tratarea cu hidrogen se obţine o stabilitate mult mai bună (perioada de inducţie mare, gume micşorate) şi în acelaşi timp cifra octanică. Research rămîne practic constantă. Conţinutul de hidrocarburi aromatice scade aparent, datorită faptului că diolefinele şi acetilenele apar în materia primă la capitolul hidrocarburi aromatice; conţinutul de monoolefine creşte corespunzător prin convertirea acestora.

În cazul în care se urmăreşte şi eliminarea monoolefinelor, instalaţia de hidrogenare lucrează în două trepte, în prima eliminîndu-se diolefinele iar în a doua monoolefinele.

Procese analoge de hidrogenare a hidrocarburilor acetilenice şi diolefinice sînt întrebuinţate în industria petrochimică şi pentru obţinerea fracţiilor de etilenă, butadienă şi butene cu purităţi foarte avansate [27, 28].

Tabela 12

REZULTATELE RAFINĂRII PRIN HIDROGENARE A BENZINELOR DE PIROLIZĂ

	Alimentare	Produs
Densitate la 60°F/60°F	0,7575	0,7690
Sulf total, % gr.	0,010	0,008
Gume existente, mg/100 cm³	2	2
Gume accelerate (120 mm), mg/100 cm³	6	2
Gume accelerate (240 mm), mg/100 cm³	50	6
Perioada de inducţie, min.	290	590
Analiza FIA		
Aromatice, % vol.	54,0	47,5
Olefine, % vol.	4,0	10,0
Saturate, % vol.	42,0	42,5
Cifra de brom	54,2	46,2
Cifra octanică Research nemetilat	93,2	92,5
Cifra octanică Research etilat 1,5 ml TEL/galon imperial	97,8	97,4

Atît materia primă cît şi produsul au conţinut inhibitor.

Bibliografie

1. Drimuş, I. Procese fundamentale în industria organică de sinteză II, p. 120. Editura tehnică, Bucureşti, 1964.
2. Hodossy, L. În: Mag. Chem. Lapja, nr. 4, 1966, p. 117.
3. Bond, G. C., Catalysis by metals, p. 237. Academic Press, London, 1962.
4. Jardine, I. şi Qillin, Mc. În: F. I. J. Chem. Soc, nr. 4, 1966, p. 458.
5. Neniţescu, C. D. Chimia organică, I, p. 1—70. Editura tehnică, Bucureşti, 1966.
6. Fergusson, L. D. The Modern Structural Theory of Organic Chemstry, p. 6—53, 371—392. Engewoods Cliffs, New Jersey, 1963.
7. Gould, E. S. Mechanism and structure in Organic Chemistry, p. 49. Holt Reinchart and Winston, New York, 1964.
8. Jardine, J. şi Qillin, Mc. F. J. În: J. Chem. Soc., nr. 4, 1966, p. 461.
9. Bond, G. C. Advances in Catalysis, 15, p. 99. Academic Press New York, London.
10. Eishens, R. R. şi Pliskin, N. A. În: Advances in Catalysis, 10, p. 1. Academic Press, New York, London.
11. Mignolet, C. P. În: Disc. Faraday Soc., nr. 8, 1950, p. 105.
12. Hayes, K. E. În: Nature, nr. 210, 1966, p. 412.
13. Bond, G. C. Advances in Catalysis, 15, p. 185. Academic Press, New York, London.
14. Hepner, F., Trueblood, K. N. şi Lucas, H. J. În: J. Am. Chem. Soc. 1952, p. 1335.
15. Bond, G. C. În: Advances in Catalysis, 15, p. 207. Academic Press New York, London.
16. Bond, G. C. În: Advances in Catalysis, 15, p. 216. Academic Press, New York, London.
17. Smith, H. A. În: Catalysis, 5, p. 244. Reinhold Publlishing Corporation, New York, 1957.
18. Yasumoni, E. şi Kabe, T. În: Nippon Kagaku Zasshi, nr. 1, 1965, p. 39.
19. Qillin, Mc. F. I. În: J. Chem. Soc., 1963, p. 5 998.
20. Bond, G. C. şi Wells, P. B., 2-me Congress de Catalyse Paris 1960, Technip, Paris, 1960.
21. Duyverman, C. I., Vlugter, I. C. şi Van der Weerdt W. J., 3-rd. Congres on Catalysis, Amsterdam, 1964.
22. Bourne, K. A. Holmes, P. D. şi Pitkerthy, R. C., 3-rd. Congress on Catalysis, Amsterdam, 1964.
23. Gardener, P. D., Brandon, R. L. şi Nix, N. J. În: Chem. Ind. (London) 1958, p. 1363.
24. Casagrande, R. M., Meerbott, W. K. şi Sartori, A. F. În: Ind. Engr. Chem. nr. 4, 1955, p. 744.
25. Meerbott, W. K. şi Hinds, G. P. În: Ind. Engn. Chem., nr. 4, 1955, p. 749.
26. White, P. T., Porter, F. W. şi Vee, A. A., 5-World Petroleum Congress, Section III, paper 26, New York, 1959.
27. König, W. Proc, 6 World Petroleum Congress Section IV, paper 7, Frankfurt, 1963.
28. König, W. În: Erdöl und Kohle, nr. 3, 1962, p. 176.
29. Muhs, M. A. şi Weiss, F. T. În: J. Am. Chem. Soc., 1962, p. 4 697.
30. Turner, R. B., Nettlton, D. E. şi Perelman, S. În: J. Am. Chem. Soc., 1958, p. 1 430.
31. Corson, B. B. În: Catalysis, 3, p. 92, Reinhold Publishing Corporations, New York, 1954.
32. Socolski, V. V. Ghidrinovanie v. rastvorah, p. 52. Izd. Acad. Nauk, Kaz. Res. Alma-Ata, 1962.
33. Bartolo, H. F. şi Rossini, F. D. În: J. Phys. Chem., 64, 1960, p. 1 685.
34. Bond, G. C. În: J. Chem. Soc., Mai 1965, p. 3 218.
35. Bond, G. C. şi Rank, J. S. 3rd Congress on Catalysis, Amsterdam, 1964, p. 1 125.
36. Phillipson, J. J., Wells, B. P. şi Cray, D. W. 3rd Congress on Catalysis, Amsterdam 1964, p. 1 250.
37. Boud, G. C., Wells, B. P. J. Cat. 5, 3, 1966, p. 419.

C. Niculescu, G. Kalmuţchi, D. Hilohi, Maria Ecaterina Vasilache şi Eliza Oprescu

UNELE OBSERVAŢII PRELIMINARE ASUPRA STABILITĂŢII TERMICE A SISTEMULUI $CaCO_3 - Ag_2CO_3$*

În procesul de preparare a catalizatorului pentru oxidul de etilenă, suportul de carbură de siliciu este impregnat cu un amestec de carbonat de argint şi de calciu, obţinut prin coprecipitare (raport Ag_2CO_3: $CaCO_3 = 4:1$ în greutate).

La prelucrarea termică ulterioară, în timp ce suportul nu suferă practic nici o modificare, ca şi carbonatul de calciu, carbonatul de argint se descompune integral în argint metalic. Descompunerea carbonatului de argint are loc conform ecuaţiei:

$$Ag_2CO_3 \rightleftharpoons Ag_2O + CO_2$$

şi începe la circa 100°C; temperatura la care presiunea de disociere a bioxidului de carbon egalează presiunea atmosferică este mult controversată în literatura de specialitate şi variază între 200°C [1] şi 275°C [2]. Experimental s-a stabilit că descompunerea cabonatului de argint în amestecul de Ag_2CO_3. $CaCO_3$ are loc la 225—240°C, temperaturi apropiate de cea indicată de P. Pascal (218°C) [3]. De fapt, diferenţele dintre temperaturile de descompunere au fost atribuite gradului divers de cristalinitate şi de textură al eşantioanelor de carbonat de argint studiate de diferiţi cercetători [3].

Oxidul de argint format este nestabil la temperatura descompunerii carbonatului şi trece în argint metalic conform reacţiei:

$$Ag_2O \rightleftharpoons 2\,Ag + 1/2\,O_2$$

Cum disocierea termică a oxidului de argint este integrală la 188°C (720 mm Hg) — 191°C (790 mm Hg),rezultă deci că existenţa acestuia ca fază intermediară la descompunerea carbonatului de argint prezintă doar un interes teoretic, practic carbonatul trecînd direct în argint metalic.

Carbonatul de calciu, mult mai stabil din punct de vedere termic, începe să se descompună abia la 800°C [4].

Temperaturile de descompunere menţionate sînt confirmate prin analiza termodiferenţială (fig. 1). Pentru o creştere a temperaturii cu 10°C/min, amestecul de carbonat de calciu şi argint obţinut prin coprecipitare prezintă la 100—110°C un efect endoterm caracteristic degajării de apă, şi, probabil, formării de mici cantităţi de oxicarbonat sau oxid de argint. În finalul procesului, la 160°C, curba ATD prezintă o slabă revenire către poziţia de nul, pentru ca, începînd la 180°C şi culminînd cu 200°C, să înregistreze un al doilea efect endotermic, caracterizînd descompunerea oxidului de argint. Existenţa acestuia în probă poate fi explicată prin descompunerea parţială a carbonatului de argint, fie în timpul preparării şi coprecipitării, fie în timpul încălzirii pînă la 200°C. Aşadar, la această temperatură se vor găsi în amestec atît Ag_2CO_3 nedescompus cît şi argint metalic şi $CaCO_3$.

Descompunerea masivă a carbonatului de argint începe la 220°C şi este însoţită de apariţia unui pic puternic endoterm cu maxima la 240°C. Procesul ia sfîrşit la 280—300°C pentru amestecul de carbonaţi şi la 250—260°C pentru carbonatul de argint pur, avînd loc formarea de argint metalic.

Atît efectul endotermic de la 200°C cît şi cel de la 240°C au fost observate şi la analiza termodiferenţială a carbonatului de argint pur (fig. 1, *b*). Spre deosebire de curba termodiferenţială a carbonatului de argint, la analiza amestecului de carbonaţi de calciu şi de argint se observă apariţia unui pic endoterm (390—400°C); acest pic nu poate caracteriza o eventuală aglomerare a particulelor de argint ca urmare a fuziunii lor, deoarece punctul de topire al argintului este mult superior temperaturii de 400°C. O transformare structurală a cristalelor de argint formate pe carbonatul de calciu, însoţită de un efect endotermic atît de puternic, este puţin probabilă.

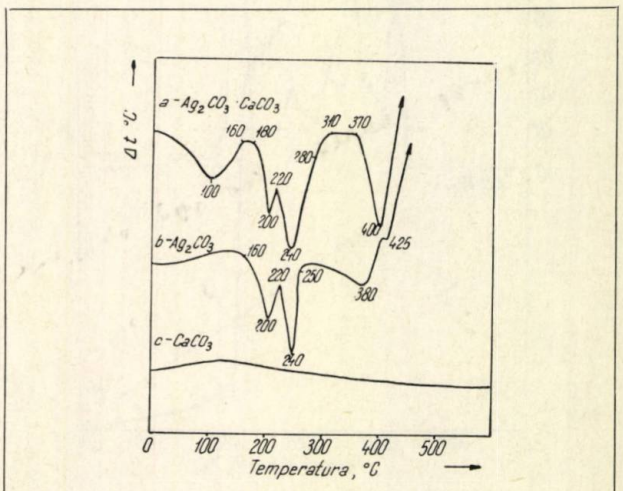


Fig. 1. Curbele termodiferenţiale ale Ag_2CO_3, $CaCO_3$ şi $Ag_2CO_3 \cdot CaCO_3$ coprecipitat

* Lucrare prezentată la cea de-a III-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, 27—30 iunie 1966.

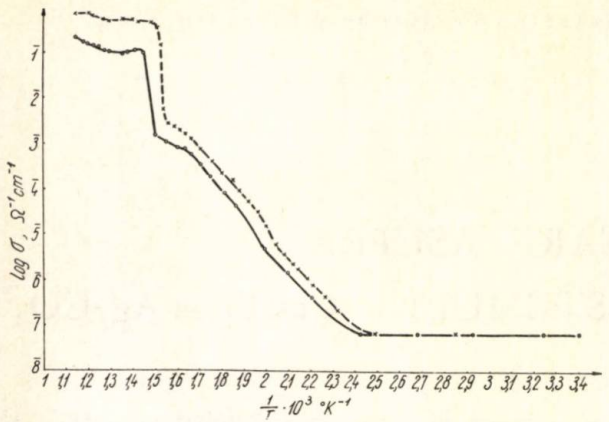


Fig. 2. Variaţia logaritmului conductibilităţii electrice în funcţie de temperatură:
——+——+——; proba 1 $CaCO_3 \cdot Ag_2CO_3$ coprecipitat;
——o——o——; Proba 2 $CaCO_3$ coprecipitat.

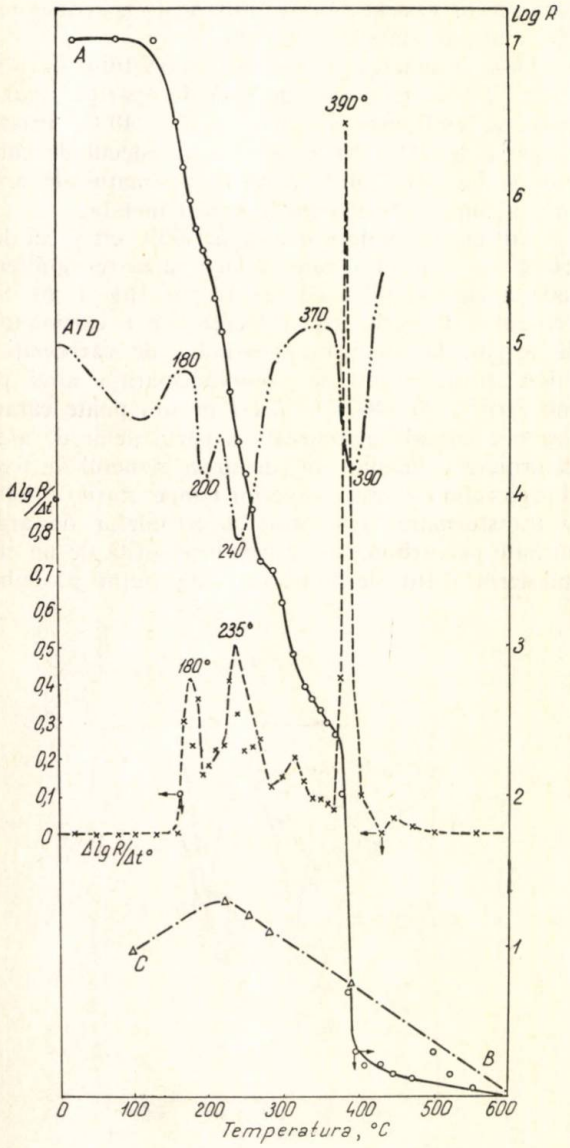


Fig. 3. Variaţia rezistenţei electrice cu temperatura.

Studiul conductibilităţii electrice a carbonaţilor de argint şi de calciu coprecipitaţi oferă concluzii concordante cu cele ale analizei termodiferenţiale. În figura 2 se prezintă variaţia logaritmului conductibilităţii în funcţie de temperatură; o primă porţiune, între 20 şi 110°C, caracterizează rezistenţa ohmică foarte ridicată a amestecului. Paralel cu reacţiile care au loc — deci cu formarea de argint metalic — conductibilitatea electrică începe să crească; intervalul de temperatură dintre 200 şi 240°C, cînd reacţia de descompunere a Ag_2O ia sfîrşit, iar viteza de descompunere a Ag_2CO_3 nu atinge încă maximul, este caracterizat printr-o micşorare a pantei, în aşa fel încît rezistenţa scade de la cîţiva megohmi la 20°C la cîteva sute de ohmi (la 360—370°C). Între 380 şi 400°C, conductibilitatea electrică a probei creşte brusc, rezistenţa atingînd 1—3 ohmi, sensibil apropiată de cea a argintului (de altfel, produsul obţinut în finalul determinării este dur şi, la sfărîmare, prezintă interstiţii cu aspect metalic).

Rezistenţa ohmică a amestecului de carbonaţi după calcinarea la 400°C nu variază esenţial în timpul răcirii (fig. 3, *B*, *C*), certificînd apariţia argintului metalic stabil la suprafaţa catalizatorului.

În figura 3 se indică variaţia derivatei curbei logaritmului rezistenţei în funcţie de temperatură; se observă că între modificările rezistenţei electrice a amestecului de carbonaţi la încălzire (porţiunea de curbă AB) şi modificările curbei termodiferenţiale există o bună concordanţă. Variaţia bruscă a conductibilităţii la 400°C infirmă şi în acest caz posibilitatea unei simple transformări de structură sau textură, deoarece în general aceste transformări nu sînt însoţite de modificări esenţiale ale rezistenţei electrice.

Pentru elucidarea transformării care are loc la 400°C, mai multe probe de carbonaţi de argint şi de calciu coprecipitaţi (80:20% în greutate) au fost supuse analizei termogravimetrice, curba reprezentativă fiind indicată în figura 4.

Se observă că în intervalul de temperatură 160—260°C, corespunzător descompunerii teoretice a carbonatului de argint la argint metalic, pierderea în greutate a probei este de numai 8,05%, deşi stoichiometric aceasta ar trebui să fie de 17,4%. Între 320 şi 430°C, interval de temperatură care corespunde ultimului pic endotermic din curba termodiferen-

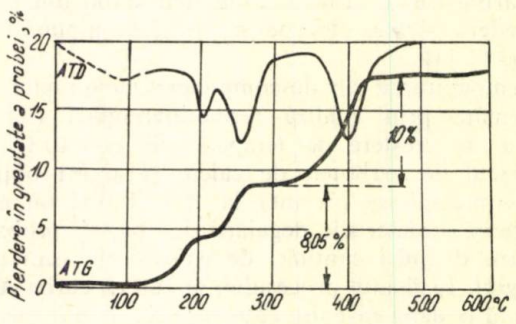


Fig. 4. Curba termogravimetrică a amestecului de carbonat de argint şi de calciu coprecipitat.

Tabela 1

SPECTRE DE DIFRACȚIE ALE SISTEMULUI Ag_2CO_3 – $CaCO_3$

Ag_2CO_3 p.a.		$CaCO_3$		Amestec de carbonat de calciu și de argint coprecipitat						Amestec fizic de Ag_2CO_3 (80%) + $CaCO_3$ (20%)	
				necalcinat		după calcinarea la 250°C		după calcinarea la 600°C			
dA	I	4,131 dA fs	I	dA	J	dA	I	dA	I	dA	I
		3,784	fs								
4,680	si	3,504	si	4,742	i			4,448	fs fd	4,680	s
		3,235	si								
4,238	si	3,072	fs	4,247	i			3,638	fs fd	4,218	s
		2,982	fi	3,006	si	2,982	s	2,982	fs	2,971	s
2,720	i	2,693	si	2,712	i	2,684	fi			2 685	i
2,635	fi			2,605	fi	2,591	s			2,595	fi
2,397	s	2,450	si	2,400	si	2,349	i	2,331	fi	2,382	s
2,264	ifi	2,250	si	2,250	i	2,231	ffs			2,247	si
2,150	s			2,192	s	2,061	ffs			2,130	fs
2,030	s	2,077	si	2,013	s	1,898	s	2,022	i	2,020	fs
		2,030	si								
1,924	s	1,898	i	1,904	si	1,833	s	1,900	ffs	1,904	s
1,868	fs	1,850	i	1,850	s			1,854	ffs	1,851	s
1,771	s	1,802	si	1,770	i					1,746	si
1,671	si			1,676	si	1,649	i			1,659	s
1,630	s	1,637	s d	1,631	si					1,621	si
1,589	s	1,584	si	1,583	si	1,577	fs			1,569	si
		1,512	si d	1,526	fs					1,524	fs
		1,464	s	1,500	fs	1,508	fs				
1,436	sfs	1,436	si	1,436	s	1,419	i	1,436	i	1,438	s
1,394	s	1,412	s	1,396	s					1,396	fs
1,371	i	1,361	fs	1,371	i	1,361	s			1,364	si
1,328	si	1,335	fs	1,331	s						
1,300	s	1,288	s d	1,305	s	1,289	ffs				
		1,248	fs	1,216	fs			1,224	fi		
		1,233	fs	1,131	fs d	1,172	fs	1,174	s		
		1,178	fs	1,115	fs d						
		1,154	si	1,089	s	1,081	s				
		1,139	s	1,075	s						
		1,104	fs	1,061	s	1,055	fs				
		1,057	fs	1,035	s						
		1,044	si	1,021	fs			1,018	s		
		1,034	fs	1,008	s						
		1,008	s	0,961	fs d	0,966	fs				
		0,981	fs	0,932	fs d	0,936	fs	0,936	i		
		0,973	fs	0,916	si d	0,911	fs	0,912	i	0,910	si
0,917	s	0,962	s	0,899	fs d					0,892	s
		0,942	si	0,885	s d					0.886	s
0,886	s	0,895	s d	0,876	fs d						
		0,885	s d	0,855	s d					0,852	si
0,855	s	0,857	s d	0,839	fs d			0,834	ifi		
				0,827	s d					0,827	s
0,828	s			0,818	s d					0,818	s
0,819	s			0,802	s d			0,787	fi	0,796	s

țială, analiza termogravimetrică indică o pierdere de 10% față de greutatea inițială a probei.

Evident, pierderea în greutate a amestecului nu poate fi atribuită decît descompunerii carbonatului de argint, fapt certificat și prin aceea că, însumînd diferența de greutate constatată prin analiza termogravimetrică, se obține 18,05%, valoare concordantă cu pierderea teoretică de 17,4%. Ceea ce nu poate fi explicat dacă se ține cont de temperaturile de descompunere ale Ag_2CO_3 și Ag_2O este pierderea în greutate pe care amestecul de carbonați o suferă la încălzirea peste 310°C (cînd de fapt tot carbonatul de argint ar trebui să fie descompus la argint metalic). Cu alte cuvinte, în funcție de rezultatele analizelor termodiferențială, termogravimetrică și electroconductometrică se conclude că amestecul de carbonați de calciu și argint obținut prin coprecipitare se descompune în două regiuni termice distincte; comportarea sa anormală la temperaturi mari ar putea fi pusă în legătură cu formarea unei combinații între carbonatul de calciu și o parte din carbonatul de argint, combinație a cărei natură, greu de definit, îi conferă stabilitate termică în intervalul 20—380°C.

Pentru verificarea acestei ipoteze, o probă de carbonați a fost calcinată la 240°C timp de o oră în așa fel încît să se provoace descompunerea carbonatului de argint în exces față de eventuala combinație care s-ar forma la coprecipitare.

În final, substanța a fost supusă analizei roentgenografice și, prin analiza chimică, a fost dozat ionul CO_3^{-2}. Se menționează că dacă ipoteza formării unei combinații între carbonatul de calciu și de argint ar

fi valabilă, atunci cantitatea de CO_3^{2-} existent în probă după calcinare la 250°C trebuie să fie mai mare decît cea care ar corespunde simplei prezenţe a carbonatului de calciu.

Dozarea conţinutului în CO_3^{2-} a fost făcută prin reacţia dintre probă şi acid clorhidrc conform metodei Geissler.

Proba supusă analizei conţine, înainte de calcinarea la 250°C, 80,5% Ag_2CO_3 şi 19,03% $CaCO_3$ în greutate. Prin calcinarea la 250°C, aşa cum s-a arătat la rezultatele analizei termogravimetrice, proba pierde 8,05% în greutate, corespunzător degajării de CO_2 şi de O_2 la descompunerea parţială a carbonatului de argint. După calcinare, produsul care constă dintr-un amestec de $CaCO_3$, Ag_2CO_3 nedescompus şi argint metalic, va avea un conţinut mărit de carbonat de calciu, şi anume de 20,7% în greutate.

La dozarea prin metoda Geissler, se constată o degajare de 14,22% bioxid de carbon în greutate faţă de proba calcinată. Cum pentru cantitatea de 20,7% carbonat de calciu existentă în substanţa supusă analizei corespunde o degajare de numai 9,12% bioxid de carbon (greutate faţă de probă), rezultă că restul de 5,10% CO_2 degajat în plus provine din reacţia dintre acidul clorhidric şi carbonatul de argint rămas nedescompus. Stoichiometric, la acest exces de CO_2 corespunde o cantitate de 32%, carbonat de argint, remanent peste temperatura sa de disociere termică. Cu alte cuvinte, în amestecul de carbonaţi de argint şi calciu obţinut prin coprecipitare şi calcinat la 250°C se determină — în baza dozării bioxidului de carbon — un conţinut de 32% Ag_2CO_3 şi de 20,7% $CaCO_3$. Raportînd la greutăţile moleculare ale celor două substanţe, se poate trage concluzia că formula brută a combinaţiei stabile peste 250°C este $Ag_2CO_3 \cdot 2CaCO_3$.

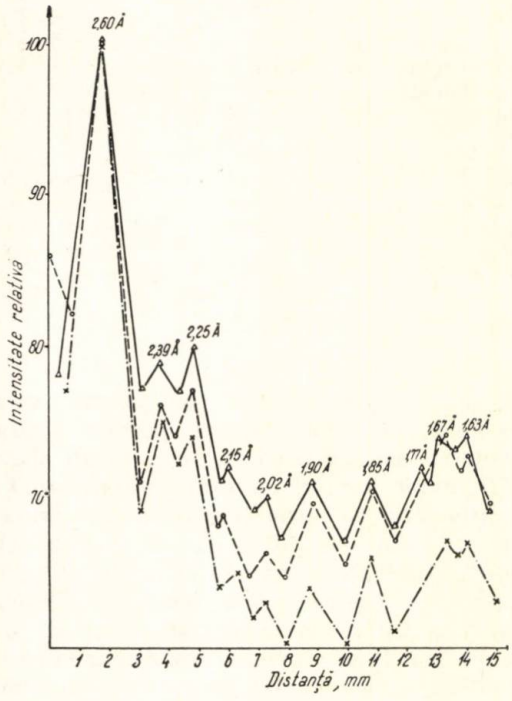


Fig. 5. Variaţia intensităţii de înnegrire a debyegramelor:
— Δ — Δ $Ag_2CO_3 + CaCO_3$ coprecipitat; ··· o ··· o ··· $Ag_2CO_3 + CaCO_3$ amestec fizic; —·X·X·Ag_2CO_3.

Natura legăturii chimice care se stabileşte între componenţi în timpul coprecipitării nu este pentru moment cunoscută. Dacă se ţine cont că atît carbonatul de argint cît şi carbonatul de calciu cristalizează în romboedri şi că razele ionice ale calciului şi argintului sînt foarte apropiate [5]—respectiv r_i Ag=1,13 Å şi r_i Ca = 1,06 Å — atunci ar fi posibilă o substituţie izomorfă a ionilor de argint (din reţeaua carbonatului de argint) cu ioni de calciu. În favoarea acestei substituţii pledează atît analiza chimică — unde formula brută indică participarea calciului şi argintului atom la atom (la 1 mol Ag_2CO_3 corespund 2 moli $CaCO_3$) cît şi rezultatele analizei roentgenografice.

Studiul structurii cristaline cu ajutorul difracţiei razelor X prin metoda pulberilor (folosindu-se şi montajul Straumanis) a fost efectuat atît la amestecul de carbonaţi de calciu şi argint obţinut prin coprecipitare (înainte şi după calcinarea lui la 250°C) cît şi la carbonaţii respectivi în parte. Din examinarea rezultatelor prezentate în tabela 1 se observă că, atît la un amestec fizic de Ag_2CO_3 şi de $CaCO_3$ cît şi la amestecul obţinut prin coprecipitare, reflexele sînt cumulative faţă de cele ale carbonaţilor luaţi ca atare, menţinîndu-şi poziţia (dA) în limite apropiate. Aceasta dovedeşte că la coprecipitare reţeaua iniţială a carbonaţilor nu se modifică, deci ipoteza unei înlocuiri a ionilor de argint de către ionii de calciu fără distrugerea sau modificarea celulei elementare a reţelei, este perfect posibilă.

Spre deosebire de amestecul fizic, la formarea combinaţiei termostabile între carbonatul de calciu şi de argint, intensitatea unor reflexe înregistrează o creştere evidentă. Creşterea intensităţii, ilustrată în figura 5, este probabil caracteristică apariţiei unei noi substanţe a cărei comportare în procesul de difracţie a razelor X diferă de comportarea componenţilor individuali sau a amestecului lor fizic.

Prin calcinarea la 250°C, o mare parte din reflexele carbonatului de argint — în special cele cu intensitate slabă — dispar. Concomitent, apar reflexele caracteristice prezenţei argintului metalic, reflexe care se intensifică la probele calcinate la 600°C.

Roentgenograma carbonaţilor coprecipitaţi şi calcinaţi la 600°C, executată prin metoda pulberilor, prezintă 13 reflexe caracteristice. Prin comparare cu fişele ASTM ca şi prin calculul constantei reticulare se stabileşte că 10 dintre cele 13 reflexe aparţin argintului metalic — restul fiind caracteristice carbonatului de calciu, stabil la 600°C (respectiv liniile cele mai intense din spectrul acestuia).

Constanta reticulară a, calculată conform formulei:

$$a = d_{h,k,l} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

corespunde — pentru reflexele argintului — la 4,04 Å; valoarea indicată în literatură pentru a_{Ag} este de 4,07 Å [6], în concordanţă cu cea stabilită experimental şi dovedind că reţeaua argintului nu este deformată.

În tabela 2 se indică distanța între planele reticulare ($d_{h,k,l}$) și indicii lui Miller corespunzători, calculați din debyegrama probei calcinate la 600°C.

Tabela 2

d_{hkl}	I	$h_2^2 + k^2 + l^2$	hkl
2,331	fi	3	111
2,022	i	4	200
1,436	i	8	220
1,224	fi	11	311
1,174	s	12	222
1,018	s	16	400
0,936	i	19	331
0,912	i	20	420
0,834	i-fi	24	422
0,787	fi	27	511

Tot prin studiul roentgenografic asupra probelor de carbonați s-a stabilit că particulele de argint metalic formate prin descompunerea termică au dimensiunea medie de 60 Å, pe care o mențin în tot intervalul de temperatură de la 250 la 600°C.

Rezultatele experimentale stabilite prin metodele de analiză menționate duc la următoarele concluzii:

1. Obținerea catalizatorului finit, constînd într-un amestec de carbonat de calciu și argint metalic depus la suprafața suportului de carborund, prevede ca fază tehnologică finală o calcinare la 600°C. Pentru a se favoriza reacțiile de descompunere termică, în timpul calcinării temperatura va fi menținută un timp mai lung la 250 și 400°C.

2. În timpul reacției de coprecipitare a carbonaților de calciu și argint are loc formarea unui component termostabil în intervalul 20—400°C, a cărui formulă brută probabilă este $Ag_2CO_3 \cdot 2CaCO_3$. Natura legăturii chimice caracteristice a acestui component nu este încă stabilită, dar există argumente care pledează în favoarea substituirii izomorfe a ionilor Ag^+ în rețeaua Ag_2CO_3 de către ionii de Ca^{2+}.

Bibliografie

1. * * * Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Berlin, 15, 1964, p. 674.
2. Nenițescu, C. D. Chimie generală, ed. II, 1962, p. 53.
3. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minérale, Paris, ed. Masson, 3, 1963, p. 613.
4. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minérale, Paris, ed. Masson, 4, 1963, p. 514.
5. Saucov, A. A. Geochimie, Ed. tehnică 1954, p. 194.
6. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minérale, Paris, ed. Masson 3, 1957, p. 439.

△ △ △

La Uzina de lacuri și vopsele „Transilvania" din Oradea, a început experimentarea producției pe scară semiindustrială a unui sicativ complex folosit la fabricarea emailurilor și vopselelor. Sicativul complex se obține pe baza unei rețete elaborate de specialiștii uzinei printr-o dozare precisă și realizarea unui raport optim între componenți, administrîndu-se deodată în vopsele. Încercările pe aproape 90 de produse au arătat că utilizarea acestuia influențează favorabil calitatea vopselelor și emailurilor, eliminînd complet posibilitățile de dozare eronată a sicativilor, ducînd totodată la reducerea consumului acestora în procesul de fabricație cu circa 50 la sută ceea ce va aduce fabricii economii estimate la circa un milion de lei anual.

La Uzina de superfost și acid sulfuric Năvodari, s-au obținut rezultate importante în depășirea nivelului producției proiectate: 37% la linia I-a a acidului sulfuric, 30% la instalațiile pentru fabricarea superfosfatului simplu, 2,7% la linia II-a a superfosfatului granulat. În acest scop s-au scurtat unele fluxuri tehnologice, îmbunătățindu-se randamentele pe fiecare instalație în parte. Prin fonduri de mică mecanizare la linia I-a acid sulfuric se obține o producție cu 20 000 tone superioară proiectului. Acest lucru s-a realizat datorită transformării cuptoarelor de prăjire a piritei, mecanizării integrale a transporturilor de cenuși fierbinți și construirii a două electrofiltre pentru prelucrarea umedă a gazelor. Pentru creșterea capacității de producție la instalația de granulare a superfosfatului sînt în curs de aplicare noi măsuri care vor aduce un spor anual de peste 25 000 t. Prin înlocuirea instalației pentru absorbția gazelor de fluor, cu un sistem modern și original pe plan mondial, s-au creat posibilități de realizare a unei producții suplimentare a fluorosilicatului de sodiu, produs pentru export, de îmbunătățire a condițiilor de lucru. Tot pe baza unui proiect original la această instalație a fost realizat un nou sistem pentru uscarea produsului. Ca urmare a sporit capacitatea de producție și s-a asigurat fluorosilicatului o puritate de 90%.

În acțiunea de rentabilizare a producției, la Combinatul chimic Borzești se obțin rezultate bune. Trei dintre produsele la care se înregistraseră pierderi pînă acum au fost rentabilizate — leșia caustică soluție, soda caustică și triclor etilena. Rentabilizarea produsului leșie caustică s-a făcut prin: dimensionarea consumului specific de saramură de la secția Electroliza cu diafragmă, valorificarea integrală a acidului sulfuric rezidual, reducerea cheltuielilor convenționale constante și utilități etc. Aplicarea acestor măsuri a determinat o reducere a prețului de cost al produsului cu 80 lei/tonă.

Pentru rentabilizarea produsului clorură de metilen sînt în curs de aplicare: recuperarea tetraclorurii; înlocuirea clorului lichid la faza de clorurare a gazului metan cu clor electrolitic; modernizarea procesului tehnologic de fabricare la instalația respectivă. Toate aceste măsuri se vor concretiza în reducerea prețului de cost al clorurii de metilen, asigurînd astfel un beneficiu de 182 lei/t.

La Uzina „Azur" din Timișoara se dezvoltă și modernizează sectorul de produse auxiliare. În acest scop a fost mărită capacitatea de fabricare a alchilsulfaților cu 5 000 t/an. Principalele procese de sinteză ale instalației realizate aici sînt automatizate și în flux continuu. S-a creat astfel posibilitatea obținerii în cantități sporite de agenți activi de suprafață utilizați la avivarea fibrelor sintetice și naturale, emulgatori (stabilizatori de emulsii), egalizatori la vopsire, agenți de spălare a lînei și țesăturilor de lînă, agenți de udare pentru fire și fibre sintetice, detergenți de tip perlan.

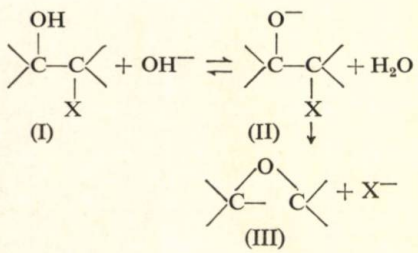
Tot la această uzină s-a prevăzut crearea unei noi capacități de 5000 t/an lacuri incolore care va contribui la creșterea producției de nitrolacuri utilizate la finisarea mobilei.

Clara Schönberger, Al. Kövendi, Mihaela Veza şi D. Breazu

REACŢII ÎN SERIA HALOHIDRINELOR STEROIDICE

Halohidrinele steroidelor se impun din ce, în ce atenţiei cercetătorilor avînd în vedere importanţa lor în terapeutica modernă atît ca substanţe cu acţiune curativă remarcabilă cît şi ca intermediari necesari pentru grefarea anumitor grupări funcţionale pe scheletul steroidic. Din rolul de intermediar al halohidrinelor derivă necesitatea cunoaşterii aprofundate a comportării lor în diferite condiţii.

Este cunoscut faptul că halohidrinele, în general, sub acţiunea alcaliilor elimină o moleculă de hidracid cu formare de epoxid, conform schemei [1]:



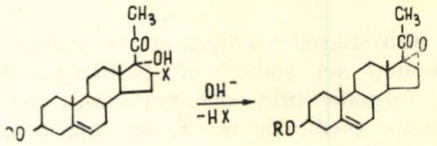
Intermediarul (II) este în echilibru cu halohidrina, etapa determinantă de viteză fiind eliminarea ionului de halogen şi formarea ciclului epoxidic.

Reacţia decurge probabil în mod similar şi în clasa halohidrinelor steroidice, dar mecanismul intim nu a putut fi stabilit încă cu certitudine [2]; datele citate în literatura de specialitate au un caracter pur preparativ [3]. Referitor la formarea ciclului 16α, 17α-epoxidic din 16β-brom-17α-hidroxiderivaţii respectivi, se cunosc cîteva metode de obţinere [4, 5, 6]. În ceea ce priveşte însă prepararea acestui epoxid din clor-, respectiv iodhidrine, datele lipsesc cu desăvîrşire.

Cu toate că, după cum s-a arătat, nu există date cantitative, ci doar pur preparative, prin compararea acestora din urmă s-ar părea că 16β-halo-17α-hidroxiderivaţii sînt mult mai stabili decît cei din alte poziţii, faţă de agenţii care produc eliminarea halogenului cu închiderea ciclului epoxidic. Această stabilitate mărită îşi găseşte explicaţia în structura specială, quasi axială a acestor halohidrine.

Formarea ciclului epoxidic din halohidrine, indiferent de poziţia acestuia, este un fenomen stereospecific care are loc cu păstrarea configuraţiei oxigenului hidroxilului iniţial [2, 3].

În lucrarea de faţă s-au abordat cîteva aspecte ale comportării halohidrinelor din seria 16β-halo-Δ^5-pregnen-3β:, 17α-diol-20-onei. Reacţia are loc conform schemei:

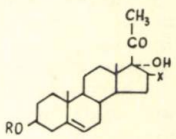


Produsele preparate şi studiate de autori sînt cele indicate în tabela 1.

Urmărirea reacţiei s-a făcut acidimetric, prin determinarea indirectă a cantităţii de hidracid pus în libertate, respectiv prin titrarea bazei neneutralizate de hidracidul eliberat în cursul reacţiei. Paralel cu aceasta s-a făcut şi o urmărire calitativă prin cromatografie pe strat subţire.

Avînd în vedere că în condiţiile descrise în general, cum ar fi refluxare cu exces de hidroxid de potasiu în metanol, reacţia este foarte rapidă şi însoţită de

Tabela 1



X	Produs R	Analiză calculat, %	Analiză găsit, %	P.T. °C literatură	P.T. °C găsit
Cl	H	Cl : 9,66	9,73	208—212 [7]	208—212
Br	H	Br : 19,42	19,58	194—195 [7]	195—198
I	H	I : 27,68	27,77	205—207 [7]	205—207
Cl	HCO-	C : 66,90 H : 7,91 Cl : 8,97	67,15 8,05 9,03	—	168—170
Cl	CH_3CO-	C : 67,55 H : 8,13 Cl : 8,67	67,74 8,26 8,74	—	169—170
Cl	C_6H_5CO-	C : 71,39 H : 7,49 Cl : 7,52	71,61 7,62 7,45	—	208—212

hidroliza grupării protectoare de la C_3, s-a căutat să se găsească condiții mai blînde, care să permită o comparare a comportării celor trei halohidrine, clor-, brom- și iodhidrine, cît și fixarea unor concluzii care să poată servi la elucidarea mecanismului reacției.

Agenții de epoxidare a căror acțiune a fost luată în studiu sînt următorii: hidroxid de potasiu, de sodiu și de bariu, amoniac, carbonat —, bicarbonat — și fenolat de sodiu, acetat de potasiu, iar dintre bazele organice piperidina, trietil- și trietanolamina.

Executînd probele la 0°C în metanol 90% s-a putut constata, cum era de presupus, că viteza reacției descreşte o dată cu scăderea bazicității agentului folosit. În timp ce reacția în cazul clorhidrinei este practic cantitativ terminată cu 1,5 moli hidroxid de potasiu pentru 1 mol de clorhidrină în 30 min, în cazul hidroxidului de sodiu, la aceeași concentrație, ea durează o oră, a carbonatului de potasiu 2 ore, iar în cazul fenolatului de sodiu, în acest interval de timp nu se poate decela decît o transformare de 54%.

Viteza reacției este influențată foarte mult de concentrația bazei. Astfel, după cum se poate vedea din figura 1, la o dublare a concentrației hidroxidului de sodiu (curbele I și II), timpul necesar efectuării reacției se reduce la jumătate. Din grafic mai reiese marea diferență între acțiunea unei baze anorganice, cum ar fi hidroxidul de sodiu (curba I), sau cel de bariu (curba III), pe de o parte, și a unei baze organice, trietanolamina (curba IV), pe de altă parte, la aceeași concentrație echivalentă.

Este interesant de remarcat că în cazul piperidinei, în soluție se stabilește un echilibru, probabil prin complexarea reversibilă a cetonei din 20, la atomul de azot al piperidinei. La fel, s-a putut pune în evidență existența unui echilibru în cazul folosirii unui exces mic de amoniac. În cazul folosirii unui exces de 10 moli amoniac, clorhidrina trece în epoxid, la temperatura camerei, dar abia într-un răstimp de 24 de ore.

În figura 2, este redată influența polarității solventului asupra desfășurării reacției atît în cazul bromhidrinei (curbele I, II, și III) cît și în cazul clorhidrinei

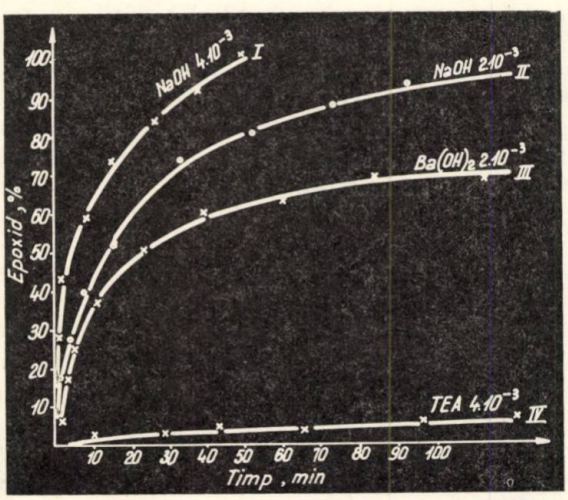


Fig. 1. Variația vitezei de reacție funcție de concentrația bazei. Condiții de lucru: solvent-benzen-metanol, 2—1; temperatura 0°C; concentrație clorhidrică 2.10^{-3} mol/l.

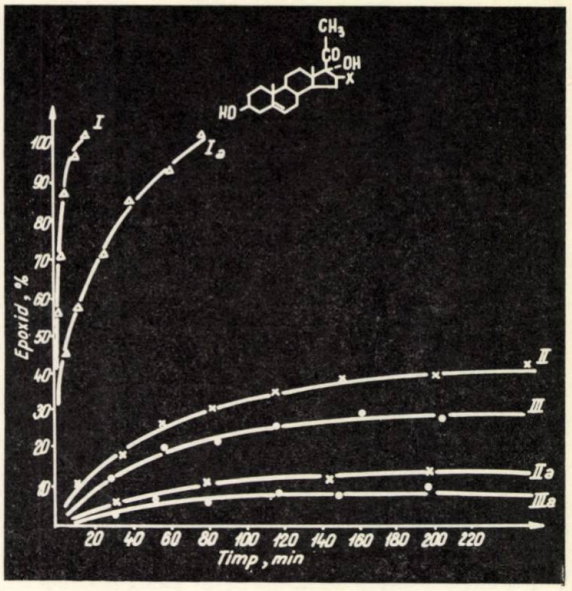


Fig. 2. Influența polarității solventului asupra desfășurării reacției în cazul bromhidrinei (curbele I, II și III) și în cazul clorhidrinei (curbele I-a II-a și a III-a):

o — solvent: metanol; bază: trietanolamină;
x — solvent: dimetilformaldehidă; bază: trietanolamină;
Δ — solvent: benzen-metanol; bază: hidroxid de sodiu.

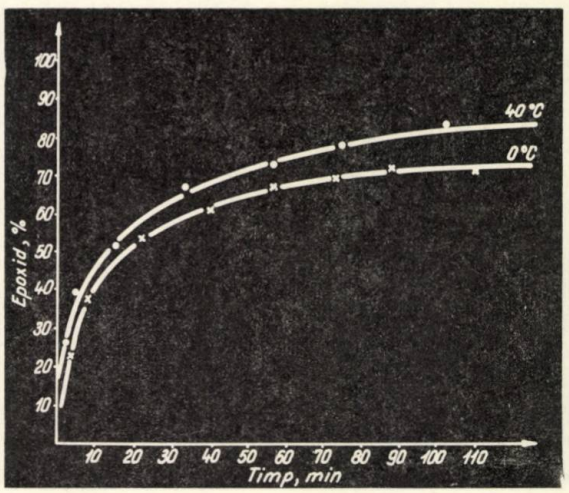


Fig. 3. Influența temperaturii asupra vitezei de închidere a ciclului în cazul a două experiențe executate cu bromhidrină la 0 și la 40°C. Condiții de lucru. Solvent: dimetilformamidă apoasă 90%; concentrație bromhidrină: 1.10^{-2} mol/l; concentrație trietanolamină: 2.10^{-2} mol/l.

(curbele I-a, II-a și III-a). După cum se poate observa, viteza este mai mare în dimetilformamidă (curbele II, respectiv II-a) decît în metanol (curbele III, respectiv III-a). Această influență este totuși mult inferioară celei exercitate de bazicitatea agentului folosit. În cazul folosirii hidroxidului de sodiu (curbele I și I-a), chiar într-un mediu mai puțin polar, cum este amestecul de metanol-benzen, viteza este mult superioară celei observate în cazul folosirii trietanolaminei chiar într-un solvent polar ca dimetilformamida (curbele II și II-a).

În figura 3 s-au ales spre exemplificarea influenței temperaturii două experiențe executate cu brom-

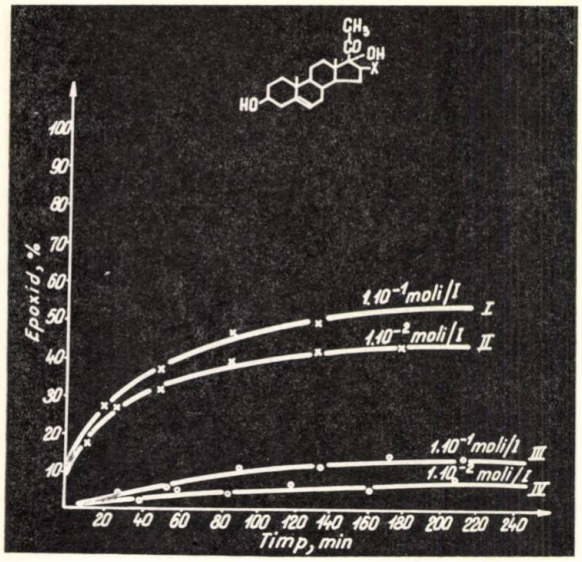


Fig. 4. Creşterea vitezei de închidere a ciclului în cazul bromhidrinei (curbele I şi II) cît şi al clorhidrinei (curbele III şi IV) pentru o creştere a concentraţiei soluţiei de ordinul 10. Condiţii de lucru: Solvent: dimetilformamidă; temperatură = 40°C.

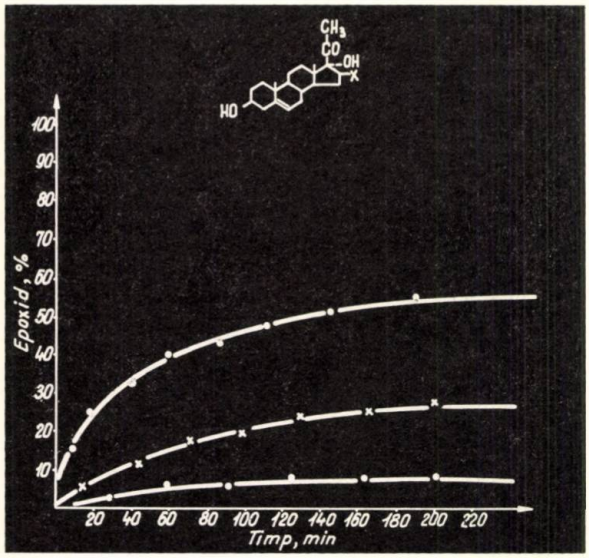


Fig. 5. Condiţii de lucru. Solvent: metanol apos 90%; temperatura: 0°C; concentraţie halohidrină 6, 6.10^{-3} mol/l; concentraţie trietanolamină: $13{,}2.10^{-3}$ mol/l.

hidrină la 0 şi la 40°C. După cum se poate observa, o creştere de 40°C a temperaturii duce la o creştere relativ mică a vitezei de închidere a ciclului.

O creştere de acelaşi ordin de mărime se înregistrează, după cum se poate observa şi în figura 4, atît în cazul bromhidrinei (curbele I şi II) cît şi al clorhidrinei (curbele III şi IV) pentru o creştere a concentraţiei soluţiei de ordinul 10.

Stabilind comportarea 16β-halo-17α-hidroxiderivaţilor în general, s-au putut fixa condiţiile în care vitezele clor-, brom- şi iodhidrinelor să poată fi comparate. Ne-am oprit la metanol 90% ca mediu de reacţie şi la trietanolamină (2 moli la 1 mol halohidrină) ca agent bazic, la 0°C. Din reprezentarea

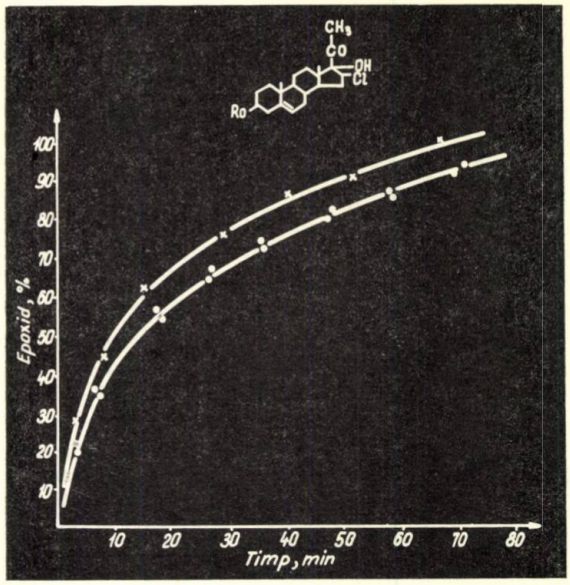


Fig. 6. Condiţii de lucru. Solvent: benzen-metanol 2—1; temperatura: 0°C; concentraţie halohidrină: 2.10^{-3} mol/l; concentraţia hidroxid de sodiu: $2{,}4.10^{-3}$ mol/l.

grafică a rezultatelor (fig. 5) reiese clar marea uşurinţă cu care iodhidrina elimină halogenul cu formarea ciclului epoxidic. Bromhidrina reacţionează considerabil mai greu, iar cea mai mică viteză se înregistrează în cazul clorhidrinei. Acest lucru devine foarte important în cazul în care epoxidarea trebuie condusă în condiţii blînde fără hidroliza grupărilor protectoare de la C_3 sau fără afectarea eventuală a altor funcţii grefate pe nucleu. Astfel, după cum s-a putut constata, păstrarea grupării formil de la C_3 în timpul închiderii ciclului epoxidic este posibilă numai în cazul iodhidrinei, în cazul bromhidrinei obţinîndu-se un amestec de produs acilat şi dezacilat, în timp ce la clorhidrină ambele reacţii au loc cu viteze similare, în final obţinîndu-se practic cantitativ produsul dezacilat.

Se remarcă că esterificarea hidroxidului din poziţia 3 are o acţiune de frînare, de încetinire a închiderii ciclului epoxidic. După cum se poate observa şi din figura 6, această acţiune, în condiţiile alese, este identică pentru gruparea acetil şi benzoil.

După cum reiese din cele prezentate, uşurinţa formării ciclului epoxidic din halohidrine creşte în ordinea Cl < Br < J. La fel, reacţia este favorizată de o bazicitate mărită a agentului folosit, de polaritatea sporită a solventului şi într-o măsură mai mică de creşterea temperaturii.

Bibliografie

1. Elderfield, R. C. Heterocyclic Compounds 2 — John Wiley & Sons, Inc. New Jork, London, I, 1959, p. 8.
2. Julian, P. L., Meyer, E. W., Karpel, W. J. şi Waller, J. R. În: J. Am. Chem. Soc. 72, 1950, p. 5 145.
3. Djerassi, C. Steroid Reactions — Holden-Day, Inc. San Francisco 1963, p. 606.
4. Fajkos, J. şi Ioska, J. În: Chem. Ind. 1961, p. 79.
5. Löken, B. ,Kaufmann, S., Rosenkranz, G. şi Sondheimer, F. În: J. Am. Chem. Soc. 78, 1956, p. 1 738.
6. Nambara, T. şi Fishman, J. În: J. Org. Chem., 26, 1961, p. 4 569.
7. Schwartz, V. şi Syhora, K. In: Collection Czech. Chem. Commun, 28, 1963, p. 637.

Lucrarea a fost executată în cadrul Institutului de cercetări chimico-farmaceutice, filiala Cluj

Gh. Murareţu, F. Nicola şi S. Şontea

TEHNOLOGIA ELABORĂRII ŞI TURNĂRII BRONZULUI CU ALUMINIU

În cadrul lucrărilor efectuate pentru asimilarea locomotivei electrice de 6 580 CP, normele impun ca unele repere să fie realizate din bronz cu aluminiu, cu următoarele caracteristici mecanice:

	Turnat în amestec	Turnat în cochile
Limita de curgere, kgf/mm²	—	min. 20
Rezistenţa la tracţiune, kgf/mm²	min. 45	min. 50
Alungirea relativă, %	min. 20	min. 18
Duritatea Brinnel	100—130	100—130

Caracteristicile mecanice impuse după licenţă sînt superioare prevederilor STAS 198—49.

Avînd în vedere şi alte produse din nomenclatorul uzinei, care solicită piese turnate din bronz cu aluminiu, precum şi tendinţa în tehnica mondială de a se acorda importanţă din ce în ce mai mare acestui aliaj, ca material pentru industria constructoare de maşini, în cadrul Uzinelor „Electroputere" s-au întreprins lucrările necesare stabilirii compoziţiei chimice optime şi a procesului tehnologic de elaborare-turnare pentru realizarea caracteristicilor mecanice impuse de norma A.S.E.A. şi care să satisfacă cerinţele şi ale celorlalte produse.

Compoziţia chimică şi caracteristicile mecanice ale unor bronzuri cu aluminiu pentru turnătorie, standardizate în diverse ţări, sînt redate în tabela 1.

Studierea acestui gen de aliaje se face cu ajutorul diagramei de echilibru al sistemului binar Cu — Al, care este redată în figura 1 [2].

Diagrama cuprinde domenii peritoctice, eutectice şi eutectoide, cu trei faze de interes practic:

Faza α, care este o soluţie solidă de aluminiu în cupru, izomorfă, şi în care cuprul cristalizează în sistemul cubic cu feţe centrate.

Solubilitatea maximă a aluminiului este de 7,4% în greutate la temperatura de 1 037°C, apoi creşte pînă la 9,4% la temperatura de 565°C, pentru ca să rămînă aproximativ constantă în condiţii de echilibru termic pînă la temperatura normală.

Faza β rezultă prin reacţia eutectică de la 1 037°C, cînd topitura conţine 8,5—15% Al, zona îngustîndu-se pînă la 565°C, unde devine nestabilă şi suferă următoarea descompunere eutectoidă:

$$\beta\ 11{,}8\%\ \text{Al.} \xrightleftharpoons{565^\circ\text{C}} \alpha\ 9{,}4\% + \gamma\ 15\%\ \text{Al.}$$

γ reprezintă o fază intermediară pe baza unui nou compus electronic $Cu_{32}Al_{19}$.

Influenţa elementelor de aliere

Aluminiul duce la un sistem trifazic de aliere care permite aplicarea tratamentului termic. El are un efect mai pronunţat asupra proprietăţilor decît fierul sau nichelul, provoacă formarea unui eutectoid dur şi fragil conţinînd faza beta, în dauna fazei alfa, moale şi tenace. Un conţinut de aluminiu pînă la 8,4% măreşte atît rezistenţa cît şi tenacitatea, iar peste această concentraţie de aluminiu rezistenţa creşte brusc, cu reducerea substanţială a tenacităţii.

Fierul contribuie la afinarea şi la reducerea intervalului de solidificare, măreşte rezistenţa, modulul de elasticitate, rezistenţa la oboseală şi în mod special rezistenţa la temperaturi ridicate. El îmbunătăţeşte în general rezistenţa la abraziune, la uzură, precum şi rezistenţa la coroziune faţă de anumite medii [3].

Nichelul măreşte rezistenţa mecanică şi rezistenţa la coroziune, are o acţiune de afînare a grăunţilor şi o influenţă de stabilizare la temperatură.

Manganul îmbunătăţeşte caracteristicile pieselor turnate mai mult decît orice alt element, datorită acţiunii de degazare şi dezoxidare a metalului. De asemenea, îmbunătăţeşte rezistenţa la abraziune, acţionînd ca element de durificare şi afinare a grăunţilor [3].

Siliciul îmbunătăţeşte capacitatea de prelucrare prin aşchiere, măreşte rezistenţa şi duritatea, însă reduce alungirea, rezilienţa pe probe crestate şi sudabilitatea.

Plumbul îmbunătăţeşte fluiditatea, prelucrabilitatea prin aşchiere şi proprietăţile de antifricţiune,

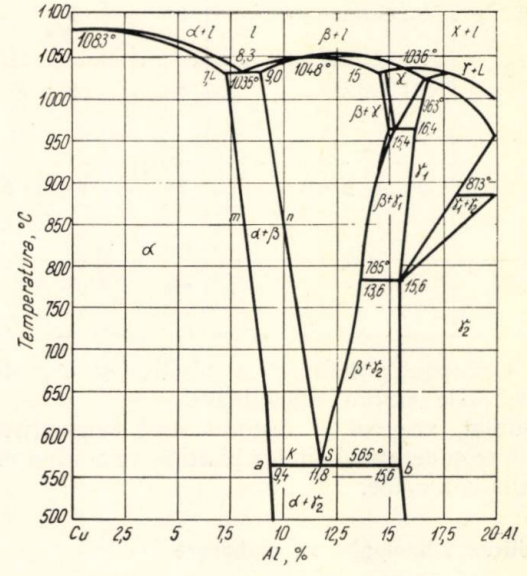


Fig. 1. Diagrama de echilibru a aliajelor cupru-aluminiu.

Tabela 1

BRONZ CU ALUMINIU PENTRU TURNĂTORIE

Norme standarde	Simbol	Compoziția chimică			Total impurități	Starea turnat	Caracteristici mecanice		
		Cu	Al	alte elemente de aliere			Tr kgf/mm²	δ 5 %	HB
STAS 198—49	Bz Al 7T	rest	6—8	Fe 0,5—1,5 Pb 1—1,5	1,5		30	18	60
	Bz Al 9T	rest	8—10	Fe 2—4	2		40	10	110
	Bz Al 10T	rest	8—10	Mn 1,5—2,5	2,5		40	20	100
Gost 493—54	Br Al 9—4L	rest	8—10	Fe 2—4		amestec cochile	40 50	10 12	100 100
	Br AMt 10—2E	rest	8—10	Mn 1,5—2,5		cochile	40	20	80
	Br AJMț 10—3—1,5	rest	9—11	Mn 1,5—2,5		amestec	50	12	110
	Br—3—1,5	rest	9—11	Fe 2—4 Mn 1—2		cochile	50	20	120
	Br AJN 10—4—4L	rest	9,5—11,5	Fe 3,5—5,5 Ni 3,5—5,5		cochile	60	5	170
	Br AJN 11—6—6	rest	10,5—11,5	Fe 5—6,5 Ni 5—6,5		amestec	60	2	250
	BAJS 7—1,5—1,5	rest	6—8	Fe 1—1,5 Pb 1—1,5		cochile	30	18	80—100
Din 1714—53	G Al Bz 9	rest	8—10	Fe 0,5 Mn 0,5 Ni 0,5	0,5		35—45	15—25	80—100
	G Fe Al Bz F 4—5	rest	8,5—11	Fe 3	0,5		45—50	20—25	80—110
	GNi Al Br F 5	rest	8,5—11	Fe 2—6 Ni 2,5—6,5	0,5	amestec cochile	50—60 60—70	15—25 10—20	120—160 150—180
	Al Bronz	83	10—11,5	Fe 3—5 Ni 2,5	0,5	turnat și tratat	60—70	10—30	150—180
S.U.A.	Al Bronz	83	8—5 9,5	Fe 2,5—4	0,5	amestec	60	35	120
	Al Bronz	86,9	9—11	Fe 0,75—1,5	0,5	turnat și tratat	60—70	5—10	180—195
	Ni Al Bronz	78	10—11.5	Fe 3—5 Ni 3—5 Mn 3—5	0,5	turnat și tratat	70—80	5—7	195—235
A.S.E.A.	2 5709	rest	7—9	Fe 2,5—4 Sn max. 0,5	1	amestec cochile	45 50	20 18	100—130 100—130

însă înrăutățește deformarea plastică și are efecte defavorabile asupra sudabilității.

Stibiul, arseniul și fosforul scad caracteristicile mecanice și deformabilitatea plastică, micșorînd rezistența la coroziune.

Stabilirea tehnologiei de elaborare

Ținînd seamă de caracteristicile fizico-chimice impuse de licență și luînd în considerație literatura de specialitate, în legătură cu acest tip de aliaj, s-a trecut la stabilirea unei tehnologii adecvate de elaborare și turnare.

Turnătoria de neferoase a Uzinelor „Electroputere" dispune de mai multe cuptoare cu creuzet încălzite cu flacără de gaz și un cuptor cu inducție de medie frecvență, cu capacitatea de 100 kg.

Compoziția chimică cu limite strînse ale elementelor și caracteristicilor mecanice impuse a dus la folosirea în perioada definitivării tehnologiei de elaborare a cuptorului cu inducție, care asigură o conducere optimă a operațiilor.

Tabela 2

Felul amestecului	Umiditatea	Permeabilitatea, cm³/g min		Rezistența la compresiune, kg/cm²	
		la crud	la uscat	la crud	la uscat
Amestecuri pentru miezuri	5,1—9,2	80—145	220—500	0,23—25	7,7—11,55
Amestec de model	4—6	78— 90	130—270	0,28—0,37	3— 7,7
Amestec de umplutură	4,5—6	100—130	120—500	0,24—0,26	4,8—10,9

Tabela 3

REZULTATELE OBȚINUTE EXPERIMENTAL LA ÎNCERCĂRILE ȘI ANALIZELE EFECTUATE

Denumirea	Simbolul	Compoziția chimică, %				Impurități maxim admise, %					
		Cu	Al	Fe	Sn	Pb	Zn	Ni	Si	Mg	total
Bronz turnat cu aluminiu	B_2 Fe Sn Al8 T	85—91	7,2— 9	2,4— 4	max. 0,5	0,1	0,5	0,1	0,1	0,4	Suma impurităților nu va depăși 1%

Ca materii prime au fost folosite:
— cupru electrolitic de calitate Cu E STAS 270—62;
— aluminiu bloc de calitate A 7 norma U.A.S.;
— deșeuri de oțel de calitate Ol 38 neoxidat;
— staniu pur;
— fluxuri de protecție și de degazare.

Ca procedeu, în prima fază s-au elaborat prealiajele cupru fier 10 (CuFe 10) și cupru aluminiu 50 (CuAl 50), turnîndu-se în blocuri în cochile. În următoarea fază s-a calculat șarja pentru o cantitate de 100 kg (șarje experimentală). La calculul șarjei au fost luate în considerație și pierderile prin oxidare.

Metoda de lucru a contat în încărcarea și topirea cuprului și a prealiajului Cu-Fe 10, sub strat protector, de cărbuni de lemn. După topirea acestora s-a înlăturat stratul de cărbune și s-a introdus prealiajul CuAl 50, adăugîndu-se 0,7 kg flux de protecție, compus dintr-un amestec de 10% criolit, 20% sodă calcinată și 70% sticlă spartă mărunt. Fluxul a fost preparat în uzină.

Înainte de descărcarea creuzetului s-a introdus staniul, apoi s-a omogenizat baia prin amestecare, controlîndu-se temperatura cu un termocuplu de imersiune. Temperatura maximă nu va depăși 1 150°C.

S-a îndepărtat stratul de flux și s-a trecut la degazarea băii cu clorură de mangan, în stare solidă și încălzită la 200°C. Degazantul a fost folosit în preparație de 0,5% din greutatea încărcăturii, în două etape la interval de 3—5 min.

Lichidul din creuzet a fost descărcat în oala de turnare, preîncălzită la 800—900°C, și s-a lăsat 1—2 min. pentru liniștire. Aliajul s-a turnat în lingouri, după care acestea au fost retopite și turnate în piese.

La retopire s-a folosit strat de flux din același amestec și ca degazant clorura de mangan în aceeași proporție.

Retopirea a fost necesară pentru a se îmbunătății gradul de omogenitate al aliajului.

Turnarea pieselor și a probelor pentru încercări mecanice s-a făcut în cochile și în amestec uscat; în amestec umed aliajul se oxidează puternic.

Amestecurile de formare folosite au caracteristicile fizico-mecanice determinate în laboratorul uzinal, redate în tabela 2.

Compoziția chimică obținută pe mai multe șarje experimentale este arătată în tabela 3.

Încercări mecanice

O dată cu turnarea pieselor din șarjele experimentale s-au turnat și probe pentru confecționarea epruvetelor necesare încercărilor mecanice. Au fost folosite epruvete cilindrice, proporționale, lungi, conform STAS 200—61, care s-au încercat la o mașină universală de încercări mecanice, cu forța de tracțiune 30 t. Duritatea s-a determinat pe aceleași probe, după metoda Brinnel.

Rezultatele încercărilor sînt redate în tabela 4. Din tabelă se observă că sînt respectate condițiile impuse de licență atît la probele turnate în amestec cît și la cele turnate în cochile, rezultate deosebite obținîndu-se mai ales la alungire și duritate.

Analize structurale

Din probele încercate mecanic au fost prelevate eșantioane metalografice pe care s-au executat analize micro după STAS 4023—63.

Tabela 4

Sarja nr.	Probe turnate în amestec				Probe turnate în cochile			
	kgf/mm² Tc	kgf/mm² Tr	%	HB	kgf/mm² Tc	kgf/mm² Tr	S_5 %	HB
1	24,7—26,4	55,7—75,5	39,6—43,4	117—121	26—29,3	60—63,4	34—45,4	117—121
2	25,2—27,3	56,9—57,5	41—46	135—150	25,2—29	59—60,8	24—41	137—150
3	23,8—27,7	57—58,6	39—41	117—123	24,7—26,4	58,3—62,4	22—39,2	118—126

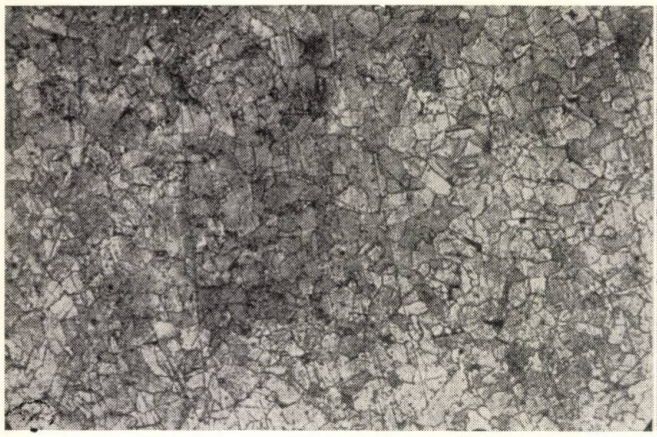


Fig. 2. Microstructura unei probe turnate cochilă la mărirea 120:1.

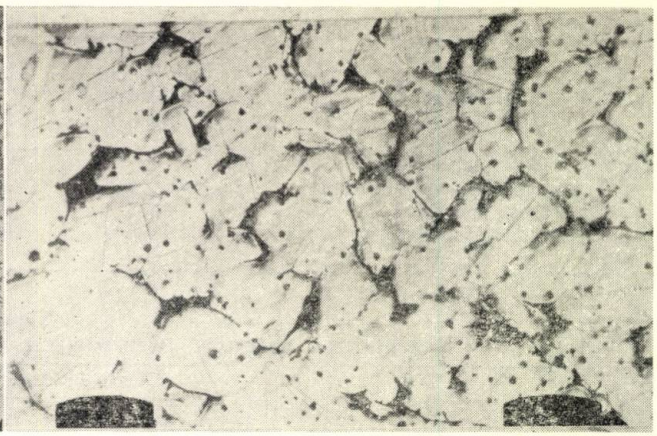


Fig. 3. Microstructura unei probe turnate în amestec, la mărirea 120:1.

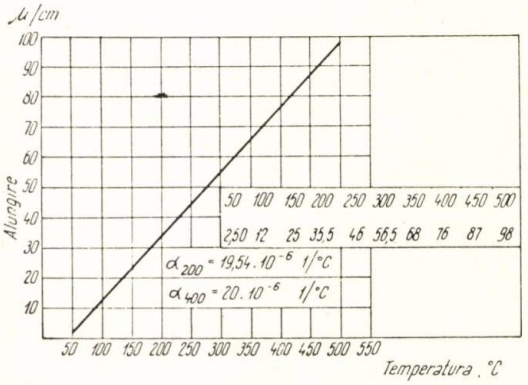


Fig. 4. Variaţia alungirii în funcţie de temperatură pentru bronz cu aluminiu turnat în amestec de formare.

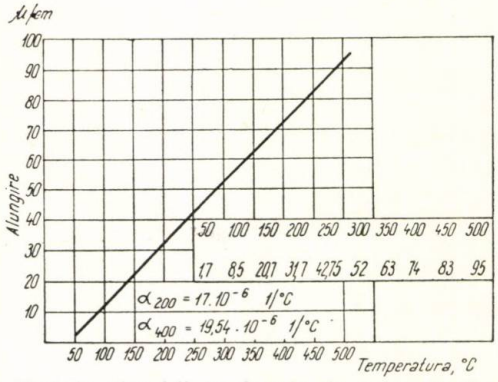


Fig. 5. Variaţia alungirii în funcţie de temperatură pentru bronz cu aluminiu turnat în cochilă.

După şlefuire, eşantioanele au fost atacate electrolitic cu acid azotic concentrat, iar după aceea manual, cu o soluţie de clorură ferică şi acid clorhidric.

În figura 2 se prezintă microstructura unei probe turnate în cochilă, la mărirea 120:1, în care se observă o granulaţie fină a soluţiei solide α, iar la marginea acestora, eutectoidul de nuanţă închisă.

În figura 3 se prezintă microstructura unei probe turnate în amestec, la mărirea 120:1, atacată în aceleaşi condiţii ca în figura 2. Aici se observă o granulaţie mai mare a soluţiei solide, precum şi o separare grosolană a eutectoidului, datorită vitezei de răcire mici.

În timpul experimentărilor pentru definitivarea tehnologiei de elaborare şi turnare s-a observat că omogenitatea şi retasurile produc o scădere substanţială a proprietăţilor mecanice.

În urma constatărilor şi pe alte epruvete similare celei exemplificate prin figura 4, a devenit şi mai evidentă necesitatea turnării, în prima etapă, în blocuri şi apoi a retopirii şi turnării în piese a aliajului.

Aliajul are o prelucrabilitate foarte bună şi se pretează bine la sudabilitate în mediu protector cu organ [4].

Greutatea specifică determinată în laborator este 7,4 kg/dm³.

Coeficientul de dilatare liniară, determinat cu ajutorul dilatometrului Ulbricht, pe două epruvete, pînă la temperatura de 200°C, este în medie de 19,77 $\times 10^{-6}$ mm/mm °C.

Alungirea liniară înregistrată pe aceleaşi epruvete, pînă la temperatura de 500°C, în μ/cm, este redată în figurile 4 şi 5, de unde se observă că la 500°C se ajunge la o alungire de circa 90—100 μ/cm.

Pe o bară cu secţiunea pătrată de 5 × 5 mm şi lungă de 250 mm s-a determinat rezistenţa electrică, care este de 1,36 $\times 10^{-6}$ Ω cm.

Concluzii

În cadrul lucrărilor efectuate la UKPC pentru bronzul cu aluminiu, cu caracteristici mecanice ridicate, s-a stabilit compoziţia chimică optimă, fluxurile de protecţie şi afinare şi parametrii de elaborare-turnare.

Rezultatele obţinute pe şarjele turnate în producţia curentă, folosind atît cuptorul cu inducţie cît şi cuptorul cu flacără, după efectuarea încercărilor, confirmă datele prezentei comunicări.

Pentru aplicarea studiilor experimentale s-a elaborat procesul tehnologic pentru ambele tipuri de cuptoare şi s-a propus includerea aliajului în STAS 198-67 modificat.

Materialul poate fi folosit pentru piese supuse la presiuni ridicate şi sarcini mari.

Bibliografie

1. Bronz de aluminiu turnat în blocuri şi piese STAS 198-49.
2. Gîdea, S. şi Protopopescu, M. Aliaje neferoase, 1965.
3. Goldspiel, S. şi Kershner, I. Tratament termic, microstructura şi rezistenţa la coroziune a pieselor turnate din bronz cu aluminiu. În: Industria Metalurgică. Caiet selectiv nr. 6, 1965.
4. Brunhuber, E. Indicaţii practice pentru execuţia pieselor turnate din bronz de aluminiu. Turnătorie. Caiet selectiv, nr. 6, 1965.

Em. A Bratu* şi Fr. A. Gothard**

EFICACITATEA COLOANELOR DE RECTIFICARE CU UMPLUTURI VIBRATE

În vederea realizării unui schimb de masă cît mai intens, coloanele cu umplutură au o largă folosire în laborator şi industrie pentru punerea în contact a două faze. Creşterea eficacităţii coloanei, adică intensificarea proceselor de transfer, rezultă din influenţarea favorabilă a factorilor care determină debitul de transport: coeficientul (total) de transfer, aria de contact dintre faze şi diferenţa concentraţiei în fazele sistemului constituenţilor de transportat. La rîndul lor, aceşti factori depind de proprietăţile fizico-chimice ale substanţelor, de caracteristicile constructive şi geometrice ale coloanei şi de parametrii de funcţionare.

Posibilităţile de mărire a eficacităţii coloanelor cu umplutură, în forma lor utilizată în prezent, sînt limitate însă atît în privinţa diferenţei concentraţiei componenţilor, care este limitată de condiţiile de echilibru dintre faze, cît şi în privinţa ariei de contact dintre faze, care nu poate fi mărită mult fără micşorarea vitezei de curgere în contracurent a fazelor prin coloană. Încercarea de a evita această dificultate prin folosirea umpluturilor neuniforme, cu suprafaţă specifică mare sau a operării în cîmp centrifugal [1], nu prezintă perspective practice din cauza compensării practice a unor efecte contrare operaţionale şi economice.

În ceea ce priveşte influenţarea coeficientului de transfer, posibilităţile nu sînt încă epuizate; în principiu el poate fi mărit prin mijloace care micşorează rezistenţa la transportul de masă prin fazele de contact şi la interfaţă.

Pornind de la observaţiile făcute cu ocazia unui studiu amănunţit al eficacităţii unor umpluturi în coloane de rectificare de laborator, s-a încercat mărirea coeficientului total de transport între faze prin aplicarea unor vibraţii, axiale sau transversale, periodice şi neperiodice (trepidaţii), umpluturii şi întregii coloane în care se află umplutura. Vibraţiile se transmit astfel fazelor în contracurent, ducînd la intensificarea schimbului de masă prin intensificarea turbulenţei în interiorul fazelor şi a vitezei relative la interfaţă, fără mărirea debitului mediu al vaporilor şi al lichidului.

Lucrările experimentale au fost efectuate cu ajutorul unei coloane de rectificare de sticlă, cu diametrul interior de 32 mm, umplută cu inele Raschig din sticlă, cu diametrul de 4 mm, pe o înălţime de 270 mm. Instalaţia a fost prevăzută cu un fierbător de 0,5 dm³, încălzit electric, cu manta încălzită electric pentru compensarea pierderilor de căldură, condensator răcit cu apă, manometru cu apă pentru măsurarea căderilor de presiune şi dispozitive pentru luarea probelor din fierbător şi capul coloanei, aşa cum rezultă din figura 1. Pentru încălzirea instalaţiei se foloseşte o sursă de tensiune stabilizată. Temperatura în capul coloanei şi în manta este măsurată cu ajutorul unor termocuple. Debitul de vapori în capul coloanei a fost calculat din căldura transmisă refrigerentului, care la rîndul ei a fost determinată măsurînd debitul apei de răcire şi diferenţe dintre temperatura de intrare şi de ieşire a apei în refrigerent.

Această instalaţie de rectificare a fost montată pe un vibrator, schiţat de asemenea în mod schematic în figura 1, care permite generarea unor vibraţii

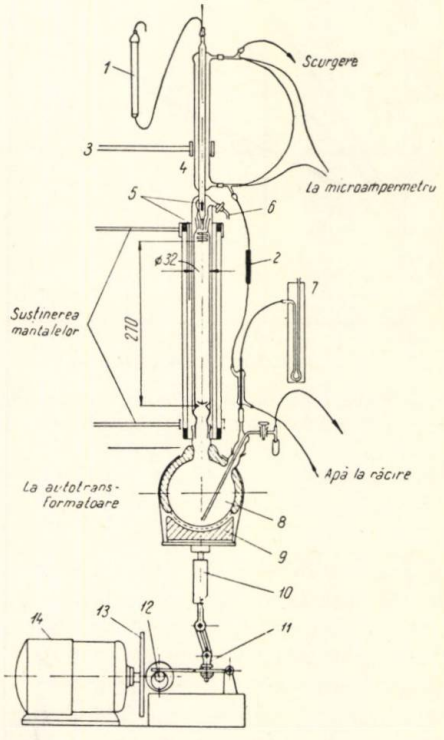


Fig. 1. Schema instalaţiei de laborator pentru studiul eficacităţii coloanelor de rectificare cu umpluturi vibrante în direcţia axială:

1 — coloană de uscare; *2* — turometru; *3* — ghidaj; *4* — condensator; *5* — termocuple; *6* — robinet pentru luarea probei; *7* — manometre; *8* — fierbător; *9* — sistem de încălzire fierbător; *10* — ghidaj; *11* — regulator de amplitudine; *12* — excentric; — *13* disc metalic; *14* — motor electric.

* Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej".
** Institutul „PETROCHIM"-Ploieşti.

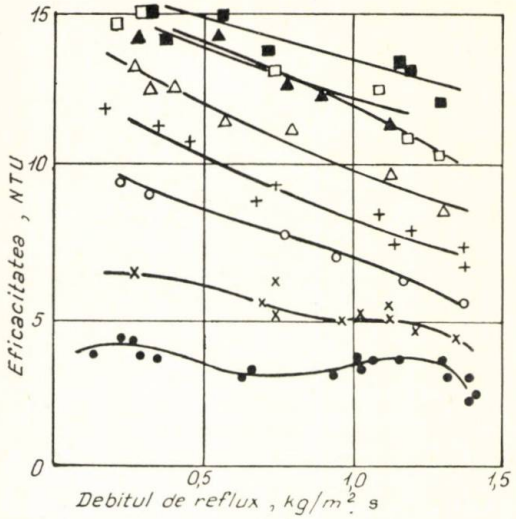


Fig. 2. Variația cu debitul de reflux a eficacității coloanei nevibrate și a coloanei vibrate la diferite amplitudini cu frecvența de 35 Hz:

● fără vibrații, x — H = 0,5 mm, O — H = 1,0 mm, + — H = 1,5 mm, Δ — H = 2,0 mm, □ — H = 3,0 mm, ■ — H = 3,5 mm Δ — H = 4,0 mm.

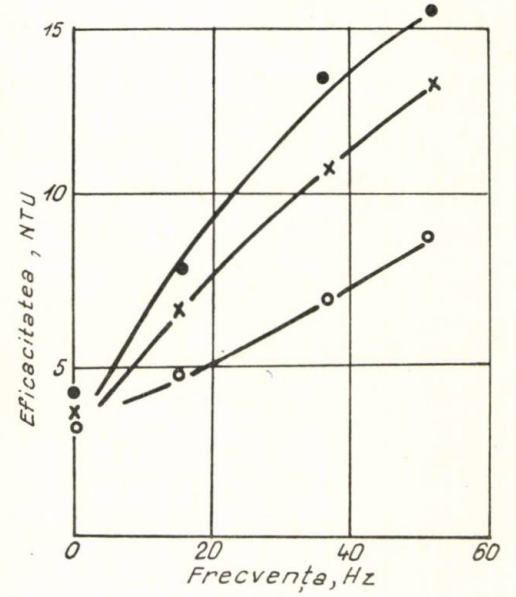


Fig. 3. Variația eficacității coloanei cu frecvența de vibrare la debitul de reflux de 0,3 kg/m²s și la diferite amplitudini de vibrare:

O — H = 0,5 mm, x — H = 1,5 mm, Δ — H = 2,5 mm.

axiale cu amplitudinea de 0,5 pînă la 10 mm și frecvența de 10 pînă la 80 Hz și reglarea continuă a amplitudinii și frecvenței în aceste intervale.

Determinările de eficacitate (NTU) au fost efectuate folosind amestecul *n*-heptan-toluen la reflux total. *n*-Heptanul și toluenul au fost purificate prin rectificarea pînă la îndepărtarea tuturor impurităților detectabile pe cale cromatografică și au fost caracterizate prin indici de refracție și densitate corespunzători substanțelor pure [2]. Datele de echilibru folosite pentru calcularea eficacității coloanei au fost luate din literatura de specialitate (H i p k i n s și M e y e r s [3]). Aceste date au fost verificate prin determinări efectuate pe un aparat de echilibru diferit de cel folosit în lucrarea citată, folosind însă aceleași substanțe purificate cu care s-au efectuat și determinările de eficacitate. În toate aceste lucrări s-a folosit o curbă, indice de refracție — compoziție pentru amestecul *n*-heptan-toluen, construită pe baza datelor din literatura de specialitate [3]. Datorită diferenței mari dintre indicii de refracție ai componenților puri, folosirea unui refractometru Abbe permite stabilirea compoziției amestecului cu o eroare mai mică de 0,1 mol. %, ceea ce revine la o eroare în determinarea NTU mai mică de 0,1 unități.

În cadrul acestei lucrări a fost studiată variația NTU cu debitul de reflux în cazul coloanei nevibrate și apoi în cazul coloanei vibrate la diferite frecvențe și amplitudini cuprinse între 15 și 40 Hz, respectiv de 0,5—4,0 mm. Totodată au fost determinate căderile de presiune corespunzătoare diferitelor condiții de lucru. Eficacitatea coloanei, exprimată prin numărul unităților de transfer, a fost calculată prin integrare grafică pe diagrama care reprezintă variația funcției $1/(y-x)$ cu concentrația x a *n*-heptanului în fază lichidă (în echilibru cu concentrația y în faza vapori), de la concentrația *n*-heptanului în fierbător pînă la concentrația *n*-heptanului din capul coloanei. O parte din rezultatele obținute pînă în prezent sînt redate în figurile 2, 3, 4, 5 și 6.

În figura 2 este redată variația NTU a coloanei studiate în funcție de debitul de reflux în cazul în care coloana nu este supusă vibrațiilor și în cazul vibrațiilor axiale de diferite amplitudini și frecvența de 35 Hz. Se constată că forma caracteristică a curbelor NTU în funcție de debitul de reflux se păstrează și în cazul coloanei vibrate axial cu amplitudine de 0,5 mm, dar valoarea NTU crește sensibil. Maximul NTU din domeniul debitelor mici de reflux devine mai pronunțat în cazul coloanei vibrate. La frecvența de 35 Hz și amplitudinea de 1,5 mm, curbele nu mai prezintă un al doilea maxim la debite de reflux apropiate de limita de înecare. Creșterea eficacității coloanei cu amplitudinea vibrațiilor prezintă, la frecvența de 35 Hz, un maxim pronunțat în domeniul debitelor mari de reflux în apropierea amplitudinii de 3,5 mm.

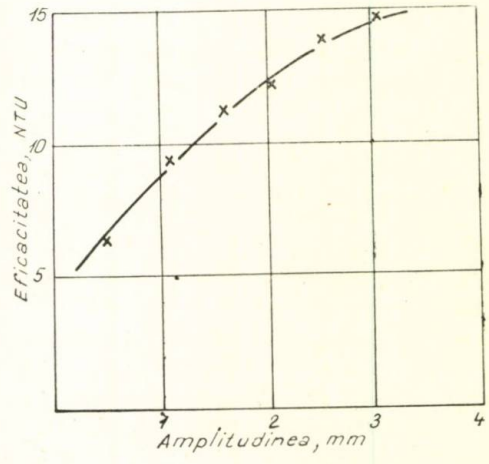


Fig. 4. Variația eficacității coloanei cu aplitudinea de vibrare, la frecvența de 35 Hz și debitul de reflux de 0,3 kg/m²s.

Această comportare se poate explica astfel: în domeniul debitelor mici de reflux pelicula de lichid suferă o agitare mai intensă în coloana vibrată, efectul amestecării longitudinale fiind mai redus. La debite mari de reflux, inerția lichidului de pe umplutură face ca acesta să fie numai parțial antrenat în vibrații (pelicula de lichid fiind mai groasă), deci efectul amestecării longitudinale, care este de sens contrar efectului de separare prin rectificare, este mai pronunțat. Maximul eficacității în domeniul debitelor mari de reflux la amplitudinea de 3,5 mm se datorește probabil intensificării turbulenței prin apariția unui fenomen de rezonanță.

Prin măsurile efectuate se constată că prin coloana vibrată căderea de presiune este practic egală cu cea a coloanei fixe, pînă la frecvența de vibrare de 35 Hz, iar limita de înecare este la debite de reflux foarte apropiat de limita de înecare a coloanei nevibrate.

În figura 3 este reprezentată variația NTU cu frecvența vibrațiilor la diferite amplitudini și la debitul de reflux de 0,2 kg/m²s. La acest debit de reflux, dependența NTU de frecvență poate fi reprezentată prin drepte. La debite mai mari se obțin curbe cu concavitatea spre axa absciselor, ceea ce se explică prin faptul că, în cazul reținerilor mai mari, creșterea frecvenței nu duce la o creștere proporțională a eficacității de separare, datorită amortizării parțiale a vibrațiilor în pelicula mai groasă de lichid care acoperă umplutura. De asemenea, la debitele mai mari de reflux, tocmai suprafața lichidului, care se află în cazul acesta la o distanță mai mare de suprafața umpluturii, este antrenat mai puțin în mișcare vibratorie.

În figura 4 este reprezentată variația NTU cu amplitudinea vibrațiilor la frecvența de 35 Hz și la debitul de reflux de 0,2 kg/m²s. Curba prezintă concavitatea îndreptată spre axa absciselor, ceea ce se poate explica prin intensificarea amestecării longitudinale cu creșterea amplitudinii.

În figura 5 este reprezentată dependența frecvenței de vibrare de amplitudine la NTU, constant corespunzătoare debitului de reflux de 0,2 km/m²s în capul coloanei, curbele construite folosind datele reprezentate în figura 3. Aceste curbe (de NTU = constant) pot fi redate printr-o relație dintre frecvența de vibrare exprimată în Hz, amplitudinea acestora, H, exprimată în mm, și eficacitatea coloanei nevibrate, NTU_0, de forma:

$$NTU = NTU_0 (1 + K \cdot \nu \cdot H^m).$$

În acest caz, înlocuind pentru NTU_0 valoarea determinată experimental la debitul de reflux de 0,2 kg/m²s și pentru K și m valori calculate din două determinări pe coloana vibrată, se obține:

$$NTU = 4{,}0 (1 + 0{,}0385 \cdot \nu \cdot H^{0{,}65}).$$

În figura 6 este reprezentată, pe baza datelor din figura 2, variația raportului dintre eficacitatea coloanei vibrate și a celei nevibrate, în funcție de debitul de reflux, la diferite amplitudini de vibrare cu frecvența de 35 Hz. După cum rezultă din această diagramă, efectul cel mai însemnat al vibrațiilor se înregistrează în domeniul debitelor medii de reflux.

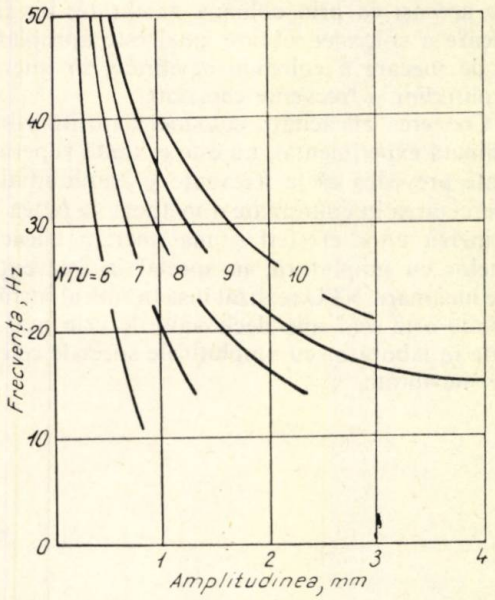


Fig. 5. Curbe de eficacitate constantă pentru coloana studiată, la debitul de reflux de 0,3 kg/m²s.

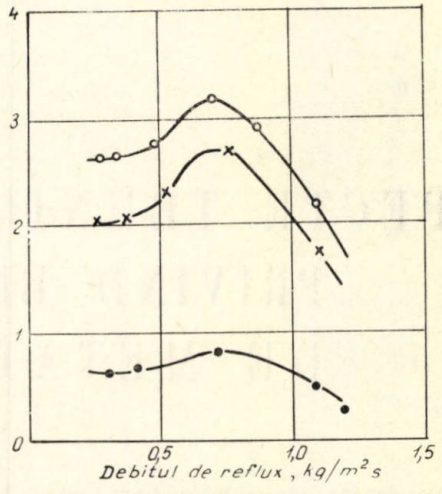


Fig. 6. Creșterea eficacității coloanei datorită vibrațiilor, la frecvența de 35 Hz, în funcție de debitul de reflux, la diferite amplitudini de vibrare:
– H = 0,5 mm, x – H = 1,5 mm, O – H = 2,5 mm.

Concluzii

1. Vibrarea axială a umpluturii coloanei de rectificare studiate, cu o frecvență de 35 Hz și amplitudini de 0,5 pînă la 4,0 mm, permite mărirea eficacității de separare de trei pînă la de cinci ori față de eficacitatea NTU a coloanei nevibrate.

2. Efectul cel mai însemnat al vibrațiilor asupra eficacității umpluturii de inele Raschig de 4,0 mm cu care a fost încărcată coloana și în cazul amestecului de *n*-heptan-toluen se manifestă în domeniul debitelor medii de reflux, la care variația eficacității cu debitul de reflux nu prezintă minimul caracteristic peste amplitudinea de 1,5 mm.

3. În domeniul debitelor mari de reflux și la frecvența de vibrare de 35 Hz, eficacitatea prezintă un maxim la amplitudinea de 3,5 mm.

4. Căderea de presiune prin coloana vibrată este practic aceeași ca prin coloana nevibrată, iar limita de înecare a coloanei vibrate axial este apropiată de limita de înecare a coloanei nevibrate, în intervalul de amplitudini și frecvențe cercetate.

5. Creșterea eficacității coloanei datorită vibrării, determinată experimental, nu este o limită superioară. Se poate prevedea că la frecvențe și amplitudini mai mari cercetarea în continuare a metodei va putea duce la obținerea unor creșteri și mai mari a eficacității coloanelor cu umplutură, în special la frecvențe de vibrare mai mari. NTU realizat însă în cadrul lucrărilor prezentate este mai mic decît valorile cele mai mici realizate în laborator cu umpluturile speciale cele mai eficace nevibrate.

6. Deoarece efectul vibrațiilor duce la creșterea eficacității de separare într-un interval larg al frecvenței și amplitudinii, metoda va putea fi aplicată cu un consum minim de energie, adaptînd valoarea acestor parametri, proiectarea coloanei și a susținerii elastice a acesteia pentru vibrarea ei, la frecvența proprie.

Bibliografie

1. Gothard, Fr. În: Bul. Științific al Acad. R.P.R., Sec. St. Mat. și Fiz. VII, nr. 2, 1955, p. 477–85.
2. Weissberger, A. În: Technique of Organic Chemistry VII (Organic solvents), Interscience Publishers, New York, 1955.
3. Timmermanns, F. În: The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions, I, Interscience Publ., New York, 1959, p. 75, datele după Hipkin, Myers, 1954.

I. Stanciu

ASPECTE TEHNICO–ECONOMICE PRIVIND ELABORAREA PREALIAJELOR DE METALE NEFEROASE

Prealiajele sînt aliaje intermediare folosite la elaborarea aliajelor neferoase în vederea introducerii unor anumiți componenți.

Principala cauză care impune folosirea prealiajelor este condiția de a obține un aliaj cu o compoziție cît mai precisă. Pentru unele aliaje, abaterile în ceea ce privește conținutul componenților sînt foarte rigide. Drept exemplu se poate arăta bronzul cu beriliu, la care limitele conținutului de beriliu sînt 2,3–2,6%. La depășirea limitei superioare, se consumă fără folos metal scump. Dimpotrivă, în cazul cînd conținutul de beriliu este mai mic decît limita inferioară, aliajul tratat prin metoda obișnuită nu va corespunde normelor.

La introducerea de mici cantități din elementele de aliere direct în baia lichidă a metalului de bază, mai ales dacă elementele de aliere au proprietatea de a se oxida sau vaporiza repede, se vor produce pierderi importante de metal. În acest caz, prin introducerea unui prealiaj în care conținutul de element de aliere respectiv este mai mare decît este necesar în aliajul care se elaborează, se poate obține compoziția necesară cu mare precizie.

O altă cauză a necesității de a folosi prealiaje o constituie dificultățile importante la alierea cu un component care are o temperatură de topire înaltă, în timp ce metalul de bază are o temperatură de topire moderată.

Pentru a evita supraîncălzirea aliajului de elaborare, în cazul folosirii de componenți grei fuzibili, se elaborează prealiaje cu temperatura de topire mai joasă.

Astfel, de exemplu, pentru introducerea nichelului în aliaje de aluminiu, se elaborează un prealiaj de aluminiu cu nichel cu un conținut de 25–28% Ni. Acest prealiaj se topește complet la temperatura de 830–845°C, în timp ce temperatura de topire a nichelului este de 1 455°C.

Folosirea prealiajelor este uneori necesară datorită faptului că la dizolvarea unui component în celălalt, la elaborarea aliajelor, se observă că temperatura crește.

Pentru a evita supraîncălzirea inutilă a aliajului, al doilea component se introduce, în acest caz, sub formă de prealiaj. Ca exemplu poate servi obținerea bronzurilor cu siliciu și aluminiu. La elaborarea lo-

se folosesc uneori prealiaje de cupru cu un conținut de 20—25% Si și prealiaje de cupru cu un conținut de 35 sau 50% Al.

În conformitate cu cele arătate, prealiajele trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

— temperatura de topire suficient de joasă;

— viteza necesară de dizolvare în aliaj;

— formarea unor lingouri omogene la turnare, prealiajul urmînd să prezinte fenomenul de segregare pronunțată la solidificarea lingourilor;

— evaporarea și oxidarea cît mai reduse la introducerea în aliaj (pentru a evita modificarea compoziției aliajului);

— este de dorit ca prealiajul să fie ușor de sfărîmat în bucăți mici, ceea ce ușurează dozarea încărcăturii;

— stabilitatea compoziției și rezistența împotriva acțiunii corosive a gazelor și vaporilor din atmosferă; sub influența aerului, prealiajul nu trebuie să se pulverizeze la depozitare.

La turnarea aliajelor complexe nu se reușește întotdeauna să se aleagă un prealiaj binar de compoziție care să asigure condițiile principale care sînt impuse. Dacă aliajul care se elaborează conține mai mulți componenți, este nevoie de un prealiaj ternar sau chiar cuaternar. Compoziția prealiajului trebuie astfel aleasă încît să permită obținerea aliajului cerut cu un anumit conținut din fiecare component.

În uzinele de aliaje și de prelucrare a aliajelor neferoase din țara noastră, precum și în turnătoriile de neferoase din uzinele constructoare de mașini, se elaborează în prezent o cantitate însemnată de aliaje neferoase, ceea ce comportă inițial și producerea unor prealiaje pentru unele aliaje ca: bronzuri cu nichel, bronzuri cu aluminiu, alame, aliaje de aluminiu etc.

După date estimative, la nivelul anului 1970, cantitatea de aliaje neferoase care se va elabora este de circa 60 000 t/an, iar cantitatea de prealiaje necesare elaborării acestor aliaje va fi de circa 5 000—7 000 t/an.

În prezent elaborarea prealiajelor se face în diverse cuptoare, pierderile prin ardere fiind diferite de la o turnătorie la alta.

Tehnologiile de elaborare a prealiajelor diferă de la o uzină la alta, ceea ce face ca de multe ori să existe o calitate necorespunzătoare a prealiajelor. De altfel, pentru prealiaje, în prezent nu există norme și condiții tehnice privind calitatea lor. Toate acestea duc la realizarea unor prealiaje, respectiv aliaje, cu un preț de cost ridicat și o productivitate a muncii scăzută.

Elaborarea centralizată a prealiajelor în cuptoare electrice duce la realizarea unor însemnate economii de metale.

Micșorarea consumului specific de metal și creșterea productivității muncii la elaborarea și turnarea prealiajelor duc la reducerea prețului de cost al acestuia.

Elaborarea în cuptoare electrice în cantități mai mari, la o uzină specializată, pe lîngă avantajele economice menționate contribuie și la îmbunătățirea calității prealiajelor necesare turnătoriilor de aliaje neferoase din uzinele metalurgice și constructoare de mașini.

În vederea economisirii de metale neferoase, și a reducerii prețului de cost la elaborarea aliajelor, este necesar să se ia următoarele măsuri:

— inițierea unor cercetări privind elaborarea prealiajelor în vederea stabilirii celor mai optime tehnologii;

— studierea posibilității elaborării centralizate a prealiajelor, într-o uzină modernă specializată, pentru elaborarea aliajelor neferoase.

△ △ △

Cărți noi

LOEB, J.: **Indentificarea experimentală a proceselor industriale**
Identification Expérimentale des Processes Industriels, Dunod, Paris, 1967, 80 p.

Pentru automatizarea instalațiilor tehnologice industriale, de o deosebită importanță este problema cunoașterii comportării dinamice a acestora. Deoarece dificultățile unui asemenea studiu sînt foarte mari în cazul în care se abordează o metodă analitică, s-au dezvoltat foarte mult metodele de determinare a caracteristicilor dinamice pe cale experimentală. Asemenea metode de identificare s-au dezvoltat extrem de mult în ultimii ani, astfel încît cunoașterea lor sub o formă sistematizată este cu atît mai necesară și mai utilă.

Acestui scop îi răspunde lucrarea lui J. Loeb, care reușește să prezinte, într-o formă concisă și ușor accesibilă, metodele actuale folosite, precum și perspectivele de viitor ale unora dintre aceste metode.

Lucrarea în totalitate conține trei capitole.

În primul capitol se discută necesitatea unui model matematic al unei instalații industriale, precum și unele considerații de ordin general teoretic și practic legate de satisfacerea acestui scop.

În capitolul 2 se descriu metodele de identificare experimentală a instalațiilor industriale folosind semnale perturbatoare standard (semnalul sinusoidal și semnalul-treaptă), arătîndu-se limitările acestor metode și subliniindu-se totodată și avantajele oferite. De asemenea, se evidențiază și unele considerente privind precauțiile experimentale care trebuie luate.

În capitolul 3 se tratează metodele statistice de identificare a produselor industriale, care prezintă avantajul că pot fi aplicate sistemelor industriale fără perturbarea lor voită și chiar folosind datele normale de funcționare. Totodată, asemenea metode sînt indispensabile la analiza sistemelor complexe.

În cadrul capitolului se discută aspectele preliminare ale aplicării metodelor statistice, procedeul bine cunoscut al lui Goodman-Renswick, procedeul de optimizare a metodelor statistice de identificare și, în sfîrșit, o metodă recent elaborată, folosind funcțiile modulatoare. În ansamblu, lucrarea lui J. Loeb este deosebit de utilă, în sensul că permite să se realizeze o orientare și o cunoaștere generală a principalelor metode de identificare. Totodată, lucrarea are meritul că pe lîngă aspectele teoretice tratează și unele considerente de ordin practic privind aplicarea metodelor expuse.

Din aceste motive lucrarea este de un deosebit interes pentru rezolvarea problemelor legate atît de automatizarea instalațiilor industriale din petrol-chimie cît și de studiul dinamic general al acestora.

R. Cîmpeanu

Aspecte şi consideraţii noi privind formarea şi autocoacerea electrozilor Söderberg la cuptoarele electrice pentru fabricarea carbidului

În exploatarea cuptoarelor electrice pentru fabricarea carbidului, o problemă deosebit de importantă o constituie formarea şi autocoacerea electrozilor astfel încît electrodul să satisfacă principalele proprietăţi şi caracteristici (tabela 1) ce i se impun, în scopul evitării, pe de o parte, a ruperilor de electrozi şi a altor defecţiuni din exploatare, iar pe de altă parte în scopul asigurării funcţionării la capacitatea maximă a cuptorului.

Formarea şi autocoacerea electrozilor continui de tip Söderberg sînt condiţionate pe de o parte de respectarea operaţiilor pentru formarea electrodului, iar pe de altă parte de aplicarea unei tehnologii care să asigure coacerea corespunzătoare a electrodului şi posibilitatea de a-l prelungi, pe măsura consumului, fără a-i diminua proprietăţile obţinute în faza anterioară prelungirii.

Prima fază, respectiv formarea electrodului, se referă la operaţii care pot fi controlate şi urmărite cu precizie, avîndu-se în vedere următoarele condiţii mai importante:

— îmbinările prin sudură ale elementelor care constituie mantaua exterioară a electrodului să fie executate astfel încît să nu existe discontinuităţi sau orificii prin care masa de electrod ajunsă în stare de topire să poată curge în cuptor;

— în asamblarea elementelor care alcătuiesc mantaua electrodului (burlanele) să se respecte verticalitatea şi concentricitatea faţă de port-electrod;

— masa de electrozi care se introduce la intervale corespunzătoare de timp în mantaua electrodului să fie de calitate constantă;

— la nivelul superior al electrozilor să nu existe posibilitatea impurificării masei topite din mantaua electrodului cu praf sau alte particule de materiale, care ar putea produce zone de separaţie în electrod;

— nivelul de alimentare cu masă de electrod să fie astfel menţinut încît să se asigure o presiune cît mai uniformă în zona cu pastă topită;

— menţinerea unei temperaturi constante în zona superioară de alimentare cu masă de electrod;

— suspendarea electrodului în port-electrod să asigure în permanenţă o poziţie verticală şi concentrică a electrodului;

— sistemul de prelungire al electrodului să asigure o alunecare lentă (fără şocuri) a electrodului în portelectrod.

Dacă toate aceste elemente care influenţează formarea electrozilor în stare crudă sînt în exclusivitate la îndemîna celor care urmăresc activitatea la cuptoarele electrice, procesul de transformare a acestora în electrozi copţi, adică realizarea în esenţă a proprietăţilor şi caracteristicilor electrozilor pentru exploatare, este condiţionat de o serie de factori care sînt mai mult sau mai puţin cunoscuţi. Din aceste motive, coacerea electrozilor în condiţiile de funcţionare a cuptorului a pus întotdeauna problema celor care au fost însărcinaţi să realizeze în practică o

Tabela 1

Tipuri de electrozi	Proprietăţi principale	Caracteristici principale ale electrozilor		
		caracteristici	amorfi	grafitaţi
Electrozi din cărbune amorf	Rezistenţă electrică cît mai mică	Rezistenţa la tracţiune în sens longitudinal, kg/cm³	20	35
	Rezistenţă electrică cît mai constantă la temperatura de utilizare			
Electrozi din grafit	Electrodul să fie infuzibil	Rezistenţa la compresiune, kg/cm²	140	170
	Să reziste la oxidări şi la reacţiile chimice din cuptor	Rezistenţa în sens longitudinal	4 000—8 000 μ 52/cm²	950—1 200 μ 52/cm²
Electrozi Söderberg	Să poată fi prezent sub o formă geometrică care să-i permită utilizarea şi prelucrarea	Coeficient de dilataţie în sens longitudinal pe °C	22. 10^{-7}	18 $\times$ 10^{-7}
	Să fie bun conducător de căldură			
Electrozi Miguet—Peron	Să aibă calitate uniformă şi randament constant	Densitate de curent, A/cm²	5—7	15—20
	Să aibă un preţ de cost cît mai scăzut	Conţinut în cenuşă, %	5	1

funcționare normală și cu randamente ridicate a cuptoarelor pentru fabricarea carbidului. Cercetările întreprinse de specialiștii din uzinele de carbid cu o veche tradiție și experiență îndelungată au reușit să dea o orientare teoretică asupra procesului de coacere, fără însă a-i contura fazele de formare în mod absolut.

Dintre teoriile emise de specialiști și cercetători asupra procesului de coacere a electrozilor, « diagrama distribuirii temperaturii în electrod », stabilită de S. A. Miller (fig. 1 și 2) reprezintă condițiile pentru o coacere normală a electrodului. Diagrama ia în considerare un proces uniform și constant de funcționare a cuptorului, reprezentînd pe ordonată nivelul masei de electrod în manta față de axa inelului de strîngere al bacurilor de contact, iar pe abscisă, variația temperaturilor. Cele două curbe (continuă și întreruptă) urmăresc variația temperaturii în electrod. Pentru zona centrală a electrodului, curba este marcată continuu, iar pentru zona de lîngă mantaua din tablă a electrodului, curba este marcată întrerupt. Urmărind aceste două curbe se constată că pînă la 1,8 m deasupra inelului de strîngere temperaturile se mențin aproximativ de 100—120°C. De la acest nivel, cu cît se coboară spre partea inferioară a electrodului, temperaturile cresc, ajungînd ca la nivelul inelului de strîngere să crească, în funcție de timp, de la 300 la 800°C. Sub acest nivel temperaturile, atît în zona centrală cît și la marginea electrodului (adică lîngă manta), variază între 700 și 880°C. Caracteristic în această diagramă este faptul că temperaturile în zona centrală a electrodului se mențin aproape la toate nivelurile mai ridicate decît temperaturile lîngă manta. Urmărind în reprezentarea din partea dreaptă a diagramei variația temperaturilor în secțiune transversală prin electrod, explicațiile anterioare se confirmă. Este absolut logic ca în zona marginală a electrodului, adică lîngă manta, temperaturile să fie mai scăzute, dat fiind transferul de căldură dintre bacurile răcite cu apă și electrodul propriu-zis aflat în condiții de exploatare.

Trebuie precizat că, atît în sens longitudinal cît și în secțiune transversală, variația temperaturilor poate fi destul de importantă, cuprinzînd uneori valori de la limita inferioară pînă la temperatura la care electrodul se consideră copt (800—900°C). Fără a se trage o concluzie, din cele arătate se constată că în procesul de coacere a electrozilor intervin elemente care pot schimba aspectul, proprietățile și caracteristicile electrodului la anumite niveluri, astfel încît coacerea să prezinte o diversitate întreagă de aspecte.

Se poate face o analogie între procesul de fabricație a electrozilor amorfi și procesul de coacere care se realizează în cuptor, în sensul că, cu cît exploatarea și conducerea tehnologiei va asigura condiții de coacere mai apropiate de cele urmărite în fabricarea electrozilor amorfi, cu atît caracteristicile și proprietățile electrozilor continui vor fi mai corespunzătoare. Dacă la fabricarea electrozilor amorfi întregul proces poate fi controlat și urmărit în toate fazele lui, la electrozii tip Söderberg această urmărire devine foarte dificilă, întrucît apar numeroși factori care se condiționează reciproc. Tocmai din aceste motive, formarea, coacerea și exploatarea electrozilor cuptoarelor de carbid necesită o cunoaștere temeinică a procesului de fabricație, a factorilor care intervin, precum și a influenței acestora asupra electrozilor.

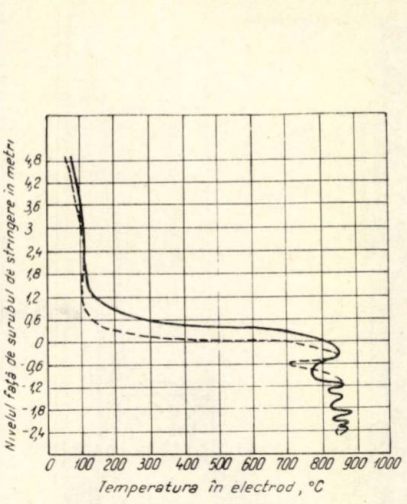


Fig. 1. Diagrama distribuirii temperaturii în electrod:
- - - - - curba temperaturilor lîngă manta;
——— curba temperaturilor în centru.

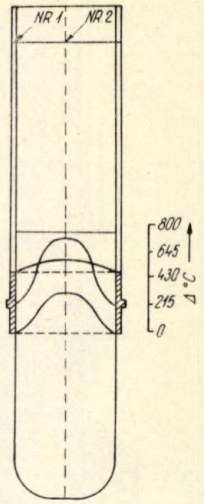


Fig. 2. Variația temperaturii în secțiune transversală.

Problema devine cu atît mai dificilă, cu cît nici unul dintre acești factori nu poate fi analizat și interpretat în mod independent, ci întotdeauna într-o strînsă condiționare reciprocă în care unul sau mai multe fenomene pot fi predominante.

În această analiză, elementul dificil apare cu atît mai pregnant cu cît în procesul de fabricare a carbidului există în permanență o serie de necunoscute a căror influență asupra procesului de coacere a electrozilor poate fi destul de important. Spre exemplu, imposibilitatea cunoașterii în fiecare moment a compoziției chimice a șarjei din cuptor, în funcție de care nivelul de lucru al electrozilor, respectiv lungimea arcului, variază în limite destul de mari, precum și consumul neuniform al electrodului determinat de această compoziție.

O altă dificultate apare ca o consecință a imposibilității stabilirii unui bilanț termic privind coacerea electrozilor, dată fiind lipsa posibilităților de măsurare a temperaturilor și a altor parametri la toate punctele în strînsă legătură cu procesul de coacere. De asemenea, condițiile diferite în care lucrează electrozii sînt în dependență de starea și construcția ansamblului de piese ce constituie echipamentul mecanic al electrodului.

Întrucît protecția acestor piese și asigurarea continuității funcționării lor impun asigurarea permanentă a răcirii acestora, în studiul coacerii electrozilor apar suplimentar și influențele pozitive sau negative ale diferitelor forme în care se realizează în mod practic transferul de căldură, respectiv echilibrul termic.

Considerînd totuși posibilă dirijarea tehnologiei de fabricație în mod ideal, rezultă că la electrozii continui cu autocoacere de tip Söderberg pe toată înălțimea ocupată cu masa de electrozi se delimitează trei zone distincte: zona electrodului copt; zona electrodului în coacere; zona electrodului crud.

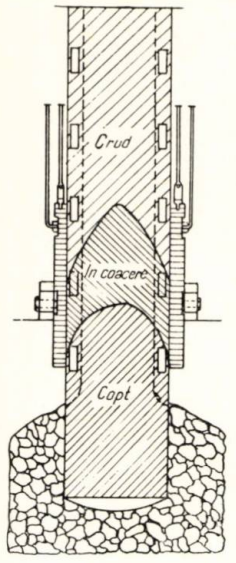


Fig. 3. Zonele de formare a electrodului.

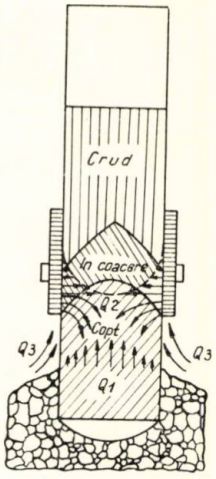


Fig. 4. Coacere normală a electrodului.

Mărimea acestor zone în condiții ideale de funcționare corespunde cu reprezentarea din figura 3.

Zona coaptă se extinde deasupra nivelului inferior al bacurilor de contact după o curbă parabolică al cărui punct maxim este în apropierea nivelului șuruburilor de strîngere a bacurilor de contact.

Cea de-a doua zonă, a electrodului în coacere, se extinde după o curbă mai alungită deasupra nivelului de strîngere, avînd ca punct maxim extremitatea superioară a bacurilor de contact. Deasupra acestei zone pînă la nivelul optim de alimentare cu pastă pentru electrozi, masa electrodului este crudă, prezentîndu-se în general sub formă topită la nivelul superior.

Pentru elucidarea interpretărilor ce pot fi date diagramei stabilite de S. A. Miller în condițiile obișnuite de funcționare a cuptoarelor electrice pentru fabricarea carbidului, varietatea formelor de coacere a electrozilor este grupată în patru exemple (cele mai reprezentative), care explică abaterile de la diagramă și cauzele care determină aceste abateri.

Exemplele luate în studiu cuprind fiecare în parte o serie de cauze și factori ce determină procesul de formare și coacere a electrozilor, fără a extinde explicațiile asupra elementelor cu influență mai mică care apar și de altfel și în cazurile coacerii normale a electrozilor.

În exemplul din figura 4 este prezentată o coacere normală a electrodului. Se constată că în procesul de coacere intervin trei forme de transmitere a căldurii în electrod. Fiecare din aceste forme de căldură corespunde unor cantități de căldură notate cu Q_1, Q_2 și Q_3. Este vorba deci de căldura pe care o primește electrodul din zona arcului electric și de la topitura din cuptor notată cu Q_1 și care se transmite prin convecție, adică prin însăși masa electrodului. O altă parte de căldură pe care o primește electrodul prin efect Joule, adică prin transformarea energiei electrice în energie calorică, este notată în figură cu Q_2. Procesul de ardere la suprafața șarjei a oxigenului de carbon, precum și a unei mici cantități a elementului cărbunos din șarjă, constituie cea de-a treia formă de căldură pe care o primește electrodul.

Dacă în timpul exploatării și funcționării cuptorului căldurile Q_1 și Q_3 sînt preluate de electrod și transmise în masa lui în funcție de conductibilitatea lui termică în zona bacurilor de contact, căldura transmisă prin efectul Joule (Q_2) suferă variații de sens și intensitate, în funcție de gradul de răcire existent la piesele conductoare de electricitate, precum și în funcție de nivelul pînă la care a ajuns procesul de coacere care determină de fapt conductibilitatea termică și electrică a electrodului.

Cele trei surse de căldură reprezintă căldura primită de electrod care în procesul coacerii și al exploatării se echilibrează permanent, determinînd în final gradul de formare și de coacere a electrodului.

Fără îndoială că în acest echilibru termic s-au luat în considerare numai cantitățile de căldură preluate și transmise de electrod. Partea de căldură preluată de materialul din cuptor de către echipamentul mecanic al electrozilor de mediul în care lucrează electrodul, făcînd parte din tehnologia de fabricație a carbidului și care nu influențează direct coacerea electrodului, nu s-a luat în considerare.

În exploatarea cuptoarelor de carbid apar însă situații în care coacerea electrodului nu se realizează corespunzător, în care prin efectuarea prelungirii se produce ruperea electrodului, dată fiind slaba rezistență mecanică a electrodului în zona bacurilor de contact.

În figura 5 este reprezentat modul de coacere necorespunzătoare a electrodului, condiționată de următorii factori mai importanți:

a) creșterea consumului de electrod în cuptor într-un ritm mai accelerat decît evoluția în timp a procesului de coacere, cauzată de excesul de var din cuptor sau de calitatea necorespunzătoare a pastei de electrod;

b) creșterea consumului de electrozi este determinată însă și de caracteristicile acestuia realizate în procesul de coacere, precum și de calitatea carbidului obținut, care de fapt este un indiciu asupra proporțiilor în care varul și cărbunele reacționează în cuptor.

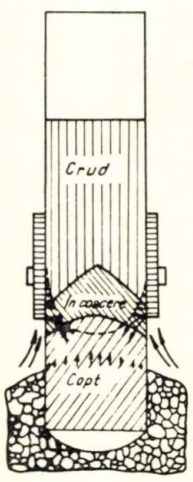


Fig. 5. Electrod prelungit necorespunzător.

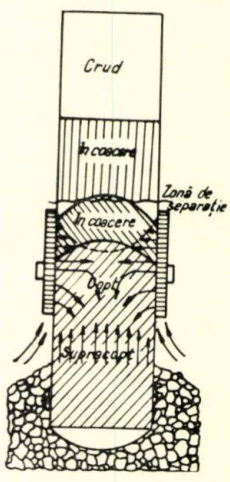


Fig. 6. Electrod supracopt.

Partea dificilă în exploatare apare în momentul în care scurtarea electrodului prin consum obligă la efectuarea prelungirii lor într-un ritm mai accentuat. În aceste condiţii este absolut obligatoriu ca prelungirile să se facă în mod raţional, pe baza urmăririi permanente a stării de coacere a electrodului şi a tuturor factorilor care influenţează această coacere.

Aceste situaţii, care duc la coacerea insuficientă a electrozilor, dovedesc că zona cuprinsă între 20 şi 40 cm de la nivelul inferior al bacurilor de contact şi pînă la nivelul şuruburilor de strîngere formează o zonă periculoasă din punct de vedere al electrodului şi al rezistenţei lui, pentru evitarea ruperilor.

Reprezentarea electrodului supracopt (fig. 6) este de asemenea o abatere de la coacerea normală, avînd la bază următorii factori mai importanţi:

a) consum mic de electrod, faţă de o situaţie anterioară, cînd consumul a fost mai mare;

b) insuficienta răcire în zona bacurilor de contact;

c) funcţionarea fără absorbţia oxidului de carbon din cuptor, respectiv în condiţiile creşterii cantităţilor de oxid de carbon ce ard la suprafaţa şarjei;

d) nivelul scăzut al şarjei în cuptor, respectiv un strat de material deasupra zonei de topire, insuficient de gros (arderea cuptorului);

e) coborîrea sub nivelul minim de alimentare cu pastă a electrodului.

Această situaţie poate duce la efecte negative duble şi anume: supracoacerea electrodului în porţiunea de sub bacuri în aşa măsură încît oxidarea electrodului să ducă la fisurări, urmate de ruperi de bucăţi de electrod sau chiar a electrodului, goluri de electrod care înaintează pînă sub bacuri, creîndu-se astfel posibilitatea formării arcului electric între bac şi electrod prin existenţa în aceste condiţii a unui spaţiu de ionizare care duce la distrugerea bacurilor de contact, perforarea acestora şi curgerea apei pe electrod şi în cuptor.

În afara acestor inconveniente, în cazul cînd zona de coacere înaintează spre partea superioară a bacurilor, echilibrul termic care se realizează în aceste condiţii aplatizează curbele ce diferenţiază zonele de coacere, putîndu-se crea la nivelul superior al zonei în coacere o separaţie structurală a masei electrodului, dată fiind volatilizarea bruscă şi rapidă care se petrece în electrod. În această situaţie, inconvenientele apar mult mai tîrziu, şi anume atunci cînd acest plan de separaţii structurale datorită prelungirilor apare în zona inferioară a bacurilor de contact. În aceste cazuri evitarea ruperii electrozilor este greu de preîntîmpinat. Totuşi, la supracoacerea electrozilor, consecinţele ruperii electrozilor nu sînt chiar atît de grave ca în situaţia electrodului necopt, dat fiind faptul că pasta din burlan nu curge în cuptor.

În funcţionarea cuptoarelor de carbid apar însă şi situaţii în care zona de coacere a electrodului se deplasează într-o parte sau alta, lungindu-se sau scurtîndu-se în sens longitudinal, în funcţie de factorii care influenţează această deplasare (situaţii prezentate în figurile 7 şi 8).

Cauzele care pot provoca o astfel de situaţie, sînt următoarele:

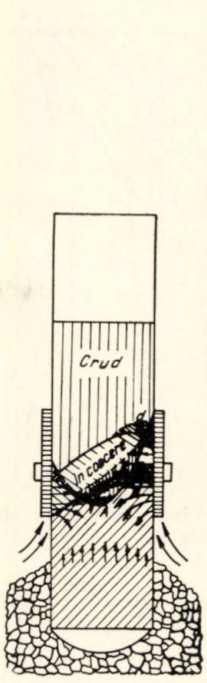


Fig. 7. Deplasarea zonei de coacere.

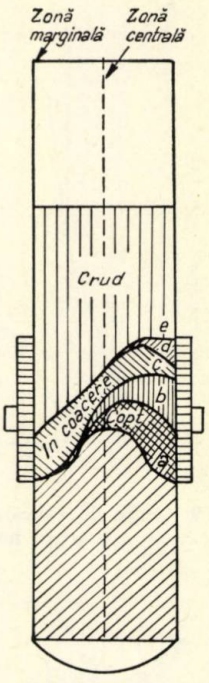


Fig. 8. Variaţia temperaturii în secţiune transversală la deplasarea zonei de coacere.

— concentrarea în spaţiul dintre bacuri şi electrod a pastei de electrod care poate curge din mantaua electrodului în cantităţi mai mici, dar în timp creînd în această parte a lui o zonă mai puţin conductibilă (cuptoare vechi);

— întreruperea circuitului de răcire la o parte din bacuri;

— contact slab pe o parte a electrodului şi contact mai intim pe cealaltă parte;

— răcire prea puternică la o parte din bacurile de contact şi răcire insuficientă la cealaltă;

— aspiraţie avansată a CO între electrozi, însoţită de flăcări şi ţîşniri de gaze în părţile laterale ale electrozilor;

— alimentarea neuniformă a şarjei în cuptor;

— inconstanţa în curgerea carbidului de la fiecare electrod;

— variaţia exagerată a regimului electric pe faze şi chiar la acelaşi electrod (contacte slabe, cabluri flexibile rupte, variaţia densităţii de curent).

Prezentarea grafică din exemplul redat (fig. 8) explică evoluţia procesului de coacere în situaţiile prezentate atît pe lungimea electrodului cît şi în secţiune transversală. Curbele *a*, *b*, *c*, *d*, *e* urmăresc această evoluţie a temperaturilor în procesul de coacere a electrozilor.

Aceste cîteva exemple nu pot cuprinde toate aspectele şi condiţiile în care se produc ruperile de electrozi, dar sînt suficiente pentru a putea trage concluzia că, in timpul exploatării şi funcţionării cuptorului, electrozii, starea lor, comportarea, modul de lucru şi evoluţia coacerii necesită un maximum de atenţie şi o supraveghere continuă. Din aceste motive, la pornirea cuptoarelor cu electrozi noi, precum şi în toate situaţiile cînd electrozii trebuie

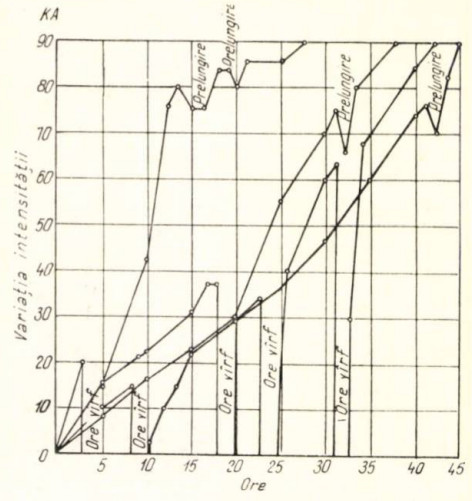


Fig. 9. Curbe de ridicare a sarcinii electrice la electrozii noi (cuptor 4).

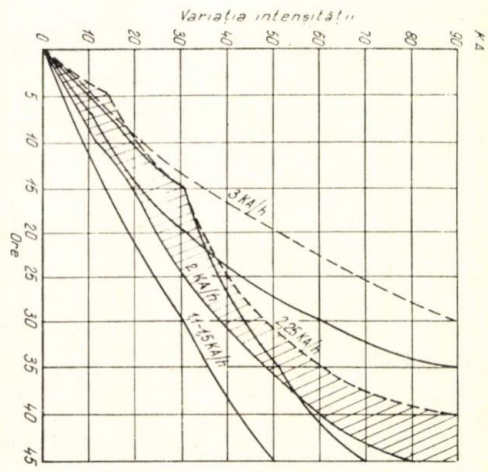


Fig. 10. Domeniul de variație a încărcării electrice a electrozilor la formarea lor pentru cuptoare de mare capacitate.

din nou formați, trebuie avută o deosebită grijă asupra modului în care se conduce tehnologia și se urmăresc parametrii de funcționare, pentru a asigura formarea unui electrod corespunzător, la un grad de coacere normal. Numai în aceste condiții se poate asigura continuitatea funcționării cuptorului și permanentizarea procesului de coacere.

De o mare importanță în asigurarea acestor condiții de formare și coacere a electrozilor mai este regimul electric stabilit pentru perioada de formare. În sprijinul acestei importante probleme în diagrama din figura 9 se prezintă regimul electric aplicat (variația intensității de curent a electrozilor) în patru din cazurile cele mai tipice de la cuptorul 4 carbid de la Combinatul Chimic-Tîrnăveni.

Luînd pe ordonată variația intensității de curent, iar pe abscisă timpul în ore, se constată că în condițiile funcționării cu opriri în orele de vîrf s-a ajuns la amperaj normal (densitate de curent nominală în electrod), după 27, respectiv 48 de ore de funcționare. Urmărind aceste curbe se constată variații destul de importante în regimul electric aplicat, ceea ce vine în sprijinul afirmației că regimul de formare și coacere a electrozilor este condiționat de un ansamblu de factori care au determinat aplicarea unui program de ridicare a sarcinii electrice corespunzător acestora.

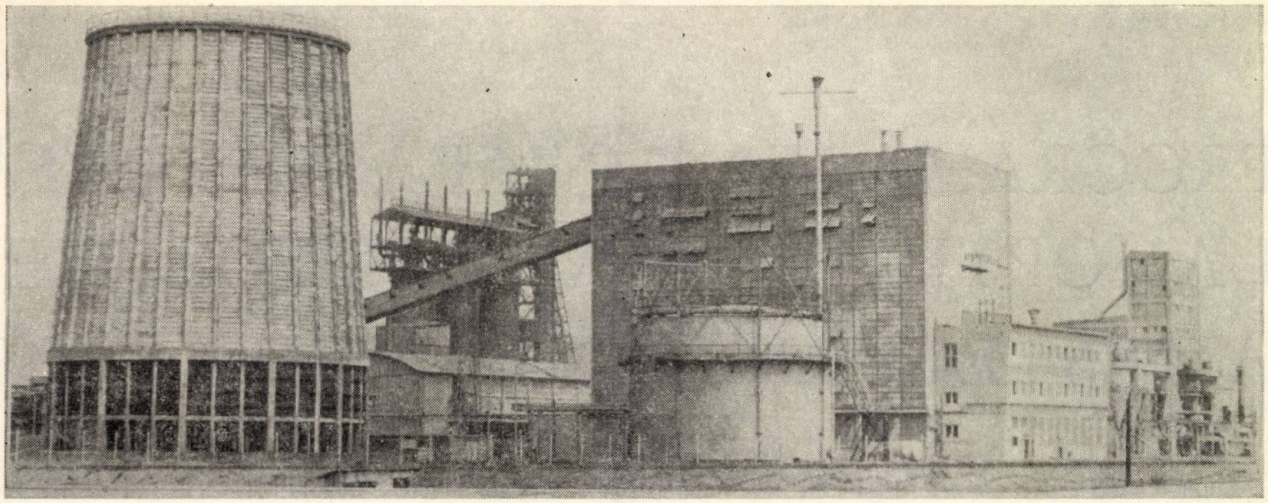
O constatare generală care trebuie luată în considerație este faptul că prelungirea electrozilor (în situațiile cînd se reduce sarcina), pentru electrozii în formare, se face în condiții de siguranță numai după ce prin regimul electric aplicat densitatea de curent ajunge la valori de peste 65% din nominal. În cazurile speciale se pot face prelungiri și înainte de a atinge aceste valori, dar în aceste situații regimul electric și urmărirea cuptorului se fac în funcție de noile condiții create.

În diagrama din figura 10 este prezentată variația intensității de curent în funcție de timp, pentru electrozii noi formați la cuptoare de mare capacitate, grupînd în aceste șase cazuri situații similare sau foarte apropiate de condițiile în care se formează și se coc electrozii noi. Urmărind aceste curbe, se constată că diversitatea condițiilor de formare și coacere a electrozilor cuprinde un domeniu destul de larg al creșterii densității de curent, ceea ce întărește pretențiile de supraveghere a formării și coacerii electrozilor.

Limitele între care variază intensitatea curentului (respectiv densitatea de curent, electrodul avînd secțiune constantă), în funcție de timp, cuprind domeniul dintre curbele cărora le corespunde o creștere orară de 1,1—1,5 KA/h pînă la 3 KA/h. Prima curbă, respectiv creșterea intensității cu 1,1—1,5 KA/h, este caracteristică electrozilor care nu au fost în prealabil copți prin foc cu lemne sau cu gaz metan, sau dacă acest lucru s-a făcut, nivelul de coacere înainte de cuplarea cuptorului, a rămas doar în partea de jos a electrodului.

Cu cît electrodul este mai bine pregătit în faza de coacere cu lemne sau cu gaz metan, cu atît ridicarea sarcinii electrice se face într-un timp mai scurt. La o coacere normală care precede cuplarea cuptorului ridicarea sarcinii electrice pînă la normal se face în mod obișnuit, într-un timp de 40—50 ore. Deși nu se poate marca o curbă de ridicare a sarcinii în aceste condiții, există totuși o deplină siguranță atunci cînd sarcina este ridicată după o curbă cuprinsă în domeniul haşurat, respectiv la o creștere a intensității cuprinsă între curbele ce reprezintă creșteri orare de 2 kA/h pînă la 2,25 kA/h. Ar fi greșit să se tragă concluzia, din această afirmație, că intensitatea de curent respectiv sarcina electrică la cuptor trebuie să respecte în mod rigid aceeași dinamică de creștere a intensității în întreg intervalul de timp. În funcție de situațiile și condițiile de funcționare, ridicarea sarcinii la cuptor poate să fie accelerată, întîrziată sau chiar să se mențină constantă un anumit timp, fără ca aceasta să ducă în final la scurtarea sau prelungirea timpului mediu stabilit de ridicarea sarcinii la cuptor. Cazurile deosebite cînd intervin opriri neplanificate sau defecțiuni de altă natură se exclud din regimul astfel stabilit.

Respectînd proporțiile de creștere a sarcinii electrice în funcție de timp stabilite în diagrama



Combinatul chimic Tîrnăveni. Vedere generală a cuptorului IV carbid.

din figura 10 se pot calcula timpii de ridicare a sarcinii electrice și la cuptoarele de capacitate mai mică, avîndu-se însă în vedere scurtarea timpului total cu 15—30%.

Studiul formării și al comportării electrozilor cuptoarelor de carbid în exploatare nu se limitează în cadrul problemelor prezentate cu această ocazie, dar din cele enunțate se pot trage concluzii care să stabilească indicatorii ce trebuie luați în considerație în practica industrială privind fabricarea carbidului.

Bibliografie

1. Bacalu, Gh. și Bruzzone, G. Étude des caracteristiques principales d'un four à carbure de grande puissance (conferința de la Wiesbaden p. 4).
2. * * * Le four à carbure de Calcium de 30 000 kVA de la Sadaci a Langerbrugge (Belgique). Four electrique nr. 5, 1965, p. 145—147.
3. * * * Ullmans Encyklopödie der technischen Chemie, I, pag. 20—26. Die Elektroden.
4. Kirk—Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, **4**, p. 158—243. Baked and Grafitsed Products, Manufacture.
5. Soff, A. Industrie Collaborative Report Graphite Electrodes. În: Ind. Eng. Chem., **46**, nr. 1, 1954, p. 1—11.
6. * * * Privire asupra industriei electrozilor de cărbuni și grafit. Traducere IDT 1951.
7. * * * Fabricarea masei anodice indigene. Traducere IDT după Bányászati és kohászati lapok nr. 5, 1949, p. 97—101.
8. * * * Electrod sistem Söderberg. Traducere IDT, 1951.
9. Scherrer, R. și Stedt, M. L., Dezvoltări recente în utilizarea electrozilor Söderberg în fabricarea carbidului (traducere CCT). În: J. Metals nr. 2, 1965, p. 193.
10. Einerkjaer, J. Manipularea electrozilor Söderberg într-un furnal cu arc pentru oțel. În: J. Metals nr. 2, 1965, p. 199 (traducere CCT).
11. Sohov, G. A. Fabricarea electrozilor de cărbune și a masei anodice.
12. Miller, S. A., Acetylene. Electrozi Söderberg, p. 192—198.

CĂRȚI NOI

ARUTINOV, S. O.:

Traducătoare pentru controlul stării și compoziției substanțelor.

Datriki sostava i svoistv veșcestva Izdatelstvo Enerjiia, Moscova, 1966, 160 p.

Problema controlului stării și compoziției substanțelor este de cea mai mare importanță atît în controlul calității producției, folosind aparatura de laborator, cît și pentru controlul și conducerea în condiții tehnologice optime a proceselor din industria chimică și din alte ramuri industriale. În acest scop s-au dezvoltat în mare măsură aparatele pentru efectuarea automată a acestor determinări, înlocuindu-se îndelungatele analize de laborator, cu caracter discontinuu. Construcția acestor analizoare automate a cunoscut o foarte mare diversitate, în funcție de principiile fizice pe care se bazează funcționarea lor.

În lucrarea prezentă se expun sub o formă concisă principiile fizice de funcționare și de construcție a analizoarelor pentru determinarea continuă a compoziției gazelor și lichidelor. Se expun totodată tendințele și perspectivele constructive viitoare privind aceste traductoare, precum și posibilitățile lor de utilizare în scopul automatizării proceselor tehnologice.

Lucrarea conține în total șase capitole. În primul capitol se expun principiile fizice de bază folosite în construcția aparaturii și se dă o clasificare a acestora pe baza mai multor criterii.

Capitolul 2 este dedicat expunerii traductoarelor pentru măsurarea mărimilor mecanice: densitatea, greutatea specifică și vîscozitatea. Se expun densimetrele cu scufundări cu flotor, densimetrele gravimetrice, hidrostatice și dinamice, precum și vîscozimetrele capilare, ca și cele dinamice.

În capitolul următor se tratează traductoarele pentru măsurarea mărimilor termodinamice: efectul termic al reacțiilor, coeficientul de conductibilitate termică și coeficientul de elasticitate (presiune) al aburului.

Capitolul 4 este destinat studiului unor aparate deosebit de importante și răspîndite și anume traductoarele pentru măsurarea mărimilor electrochimice: aparate pentru măsurarea conductibilității electrice a soluțiilor (conductometre de curent continuu și alternativ de joasă și înaltă frecvență, fără contact), *p*H-metre, analizoare cu depolarizare și galvanice, polarografe și culinometre automtate.

În capitolul următor se descriu aparatele folosite la măsurarea mărimilor electrice și magnetice: aparate cu ionizare termică și cele cu ionizare datorită substanțelor radioactive, aparate pentru măsurarea permitivității electrice (umidometre capacitive și cu contact), aparatele magnetice pentru analiza oxigenului într-un amestec de gaze (gazanalizoare termomagnetice, magnetopneumatice și magnetomecanice), precum și spectrometrele de masă.

Cel de-al șaselea capitol conține o foarte importantă clasă de aparate, și anume acelea a căror funcționare se bazează pe măsurarea unor mărimi caracteristice propagării unor unde prin substanța analizată. În această categorie se includ analizoarele cu ultrasunete, folosite în special ca vîscozimetre și densimetre, analizoarele bazate pe rezonanța paramagnetică și nucleară, radiospectrometrele industriale, spectrometrele de emisie, analizoare cu absorbția radiațiilor în infraroșu, în spectrul vizibil și în ultraviolet, turbidimetre, refractometre și polarimetre. Se tratează de asemenea analizoarele bazate pe absorbția radiațiilor X, precum și a radiațiilor substanțelor radioactive.

Lucrarea are meritul de a reuși ca sub o formă concisă, dar foarte ușor de înțeles, să expună problemele de bază ale unui domeniu extrem de actual al traductoarelor de măsurare folosite atît în laborator cît și în procesele industriale. Ca atare, cartea este utilă unui cerc larg de cititori, atît de specialitatea tehologiilor chimice, cît și de specialitatea automaticii industriei chimice.

Gh. I. Bărbatu, I. Linţă şi C. Albu

PROGRAMAREA LINIARĂ APLICATĂ LA OPTIMIZAREA COMPOZIŢIEI AMESTECURILOR DE CHIMICALE

După cum se ştie, pentru degazarea terenurilor infectate cu unele substanţe chimice cu acţiune nocivă asupra organismului uman sau asupra florei şi faunei terestre, se foloseşte, de regulă, ca degazator clorura de var. Aceasta este stocată în diverse loturi şi prin depozitare — în funcţie de timp, condiţii atmosferice etc.; se obţine o diminuare a concentraţiei de clor liber, rezultînd o gamă foarte variată de compoziţii diferite.

Prin scăderea concentraţiei în clor liber, eficienţa tehnică a degazatorului scade şi, în funcţie de aceasta, scade şi valoarea sa. De aceea, în practică se poate pune problema alegerii componenţilor din loturile respective — diferenţiate ca concentraţie — pentru obţinerea unui degazator eficient din punct de vedere tehnic şi economic, eficienţa tehnică exprimîndu-se în cazul clorurii de var printr-o concentraţie în clor liber de minimum 25% iar eficienţa economică printr-un preţ de cost minim.

La efectuarea acestor amestecuri se pun două probleme: o problemă tehnică, legată de posibilitatea găsirii unei reţete care să satisfacă calitativ cererea, problemă care revine la găsirea unei soluţii pentru un sistem de ecuaţii şi inecuaţii de obicei liniare, în care numărul de necunoscute este mai mare decît numărul de ecuaţii şi care, deci, în general admite o infinitate de soluţii, şi o a doua problemă, economică, aceea de a alege din această infinitate de soluţii, sau în orice caz dintr-un număr foarte mare de soluţii, pe aceea care este şi cea mai avantajoasă din punct de vedere economic. Aceste două aspecte fac ca problema reţetelor optime pentru obţinerea unor chimicale prin amestec de componenţi să permită aplicarea metodelor moderne ale matematicilor economice, în speţă aplicarea programării liniare.

Pe lîngă interesul general economic, lucrarea de faţă prezintă importanţă şi prin aceea că înfăţişează un model original de optimizare a amestecurilor de chimicale de diverse compoziţii.

Pentru înţelegerea mai uşoară a aplicării programării liniare la optimizarea compoziţiei amestecurilor de chimicale, se va lua un exemplu concret.

Să presupunem că, la un moment dat, în magazie se dispune de patru loturi de degazator (clorură de calciu) de diverse concentraţii şi în cantităţile redate în tabela 1.

Se cere să se prepare 6 000 t. degazator, care să conţină o concentraţie minimă de 25% clor liber.

Cu aceste date, modelul matematic al problemei de amestec, cu realizarea unui preţ de cost minim, va fi:

Să se determine: $\min F = 620\,x_1 + 720\,x_2 + 920\,x_3 + 1\,200\,x_4$, în condiţiile:

— condiţia de eficienţă a degazatorului:

$$18\,x_1 + 21\,x_2 + 27\,x_3 + 35\,x_4 \geqslant 6\,000 \cdot 25;$$

— condiţia de cantitate:

$$\Sigma x_i = 6\,000;$$

— condiţia de disponibilitate a componenţilor:

$$x_1 \leqslant 6\,500; \quad x_3 \leqslant 2\,000;$$

$$x_2 \leqslant 3\,600; \quad x_4 \leqslant 8\,200; \quad x_i \geqslant 0,$$

în care x_i este cantitatea din componentul i care intră în amestec.

Modelul matematic menţionat poate fi simplificat, renunţîndu-se la restricţiile $x_1 \leqslant 6\,500$ şi $x_4 \leqslant 8\,200$, deoarece este evident că pentru a se obţine un amestec de 6 000 t nu se va întrebuinţa $x_1 > 6\,500$ şi $x_4 > 8\,200$. În cazul în care soluţia obţinută fără restricţiile eliminate nu îndeplineşte condiţiile cerute pentru amestec, trebuie procedat la o reoptimizare a programului, luîndu-se în considerare şi restricţiile respective.

Cu aceste observaţii, modelul matematic simplificat va fi următorul:

$$\min F = 620\,x_1 + 720\,x_2 + 920\,x_3 + 1200\,x_4, \qquad (1)$$

în condiţiile:

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 6\,000; \qquad (2)$$

$$x_2 \leqslant 3\,600; \qquad (3)$$

$$x_3 \leqslant 2\,000; \qquad (4)$$

$$18\,x_1 + 21\,x_2 + 27\,x_3 + 35\,x_4 = 25 \cdot 6\,000. \qquad (5)$$

Rezolvarea acestui model este redată în tabela 2, care duce la soluţia optimă:

$$x_1 = 3\,529{,}5 \text{ t}; \qquad x_3 = 0;$$

$$x_2 = 0; \qquad x_4 = 2\,470{,}5 \text{ t}.$$

Tabela 1

Nr. lotului	Concentraţia, clorului liber, %	Cantitatea existentă în stoc, t.	Preţul de cost, lei/t.	Cantităţile ce trebuie luate din fiecare lot
A	18	6500	620	x_1
B	21	3600	720	x_2
C	27	2000	920	x_3
D	35	8200	1 200	x_4

Tabela 2

PREZENTAREA TABELARĂ A REZOLVĂRII MODELULUI MATEMATIC CU AJUTORUL METODEI SIMPLEX

PROGRAM I

	P_0	Baza	620	720	920	1 200	0	0	M	M
			x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	e_1	e_2
0	3 600	y_1	0	1	0	0	1	0	0	0
0	2 000	y_2	0	0	1	0	0	1	0	0
M	6 000	e_1	1	1	1	1	0	0	1	0
M	150 000	e_2	18	21	27	[35]	0	0	0	1
		z_i	19 M	22 M	28 M	36 M	0	0	M	M
		$c_i - z_i$	620—19 M	720—22 M	920—28 M	1 200—36 M				

PR OGRAM II

0	3 600	y_1	0	1	0	0	1	0	0	0
0	2 000	y_2	0	0	1	0	0	1	0	0
M	60 000/35	e_1	[17/35]	14/35	8/35	0	0	0	0	—1/35
M	150 000/35	e_2	18/35	21/35	27/35	1	0	0	0	1/35
		$c_i - z_i$	100—17 M	—14 M	—200—8M					
			35	35	35					

PROGRAM III

0	3 600	y_1	0	1	0	0	1	0	0
0	2 000	y_2	0	0	1	0	0	0	0
620	60 000/17	x_1	1	14/17	8/17	0	0	0	—1/17
1 200	42 000/17	x_4	0	3/17	9/17	1	0	0	1/17
		$c_i - z_i$	0	—40/17	—120/17	0	0	0	0

Pentru o înțelegere mai ușoară a modului în care s-a rezolvat modelul matematic cu ajutorul iteraților prezentate în tabela 2, se redau în continuare următoarele explicații de natură matematică relative la metoda simplex utilizată:

S-au introdus variabilele de compensare y_1 și y_2 și vectorii artificiali e_1 și e_2. După această operație modelul matematic concret a avut următoarea formă:

$$\min F = 620\,x_1 + 720\,x_2 + 920\,x_3 + 1200\,x_4 + \\ + 0 \cdot y_1 + 0 \cdot y_2 + (e_1 + e_2)\,M; \quad (6)$$

$$x_2 + y_1 = 3\,600; \quad (7)$$

$$x_3 + y_2 = 2\,000; \quad (8)$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + e_1 = 6\,000; \quad (9)$$

$$18\,x_1 + 21\,x_2 + 27\,x_3 + 35\,x_4 + e_2 = 25 \cdot 6\,000. \quad (10)$$

Este evident faptul că variabilele de compensare y_1 și y_2 au servit la transformarea inecuațiilor (2) și (3) în ecuațiile (7) și (8). Pentru ca funcția F să aibă soluție în condițiile date, vectorii artificiali e_1 și e_2 trebuiau să dispară, și în acest sens, pentru scoaterea lor din bază, s-a introdus vectorul ajutător M, a cărui valoare este considerată foarte mare.

În cadrul programului I, din tabela 2, s-a înscris matricea numerelor prezentate în relațiile (7), (8), (9) și (10), variabilele y_1 și y_2 și vectorii artificiali e_1 și e_2 fiind așezați în ordinea susceptibilă de a obține matricea unitară, de tipul:

$$\begin{matrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{matrix}$$

În rîndul 1 din tabela 2 s-au înscris coeficienții x_1, x_2, x_3, x_4 din relația:

$$\min F = c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3 + c_4x_4,$$

n care:

$$c_1 = 620; \quad c_2 = 720; \quad c_3 = 920; \quad c_4 = 1\,200.$$

În ceea ce privește z_i acesta reprezintă suma coeficienților bazei înmulțită cu vectorii programului M.

Pentru a se stabili ce vector intră în bază, se ia cea mai mică diferență $c_i - z_i$ negativă, care în cazul respectiv este de 1 200—36 M. (Dacă s-ar fi urmărit obținerea nu a unui cost minim, ci a unui beneficiu maxim în optimizarea amestecurilor de chimicale, s-ar fi avut, în loc de min.F, max.F, și în acest caz s-ar fi luat în considerație cea mai mare diferență $c_i - z_i$ negativă.

Deci rezultă că vectorul ce va fi introdus în bază în cadrul programului II va fi x_4.

Pentru a se stabili locul în care se introduce vectorul x_4, se împart componentele pozitive ale coloanei P_0 la componentele pozitive ale coloanei x_4. și se ia în considerație numărul cel mai mic rezultat. În cazul analizat se obține:

$$\frac{6\,000}{1} = 6\,000\ ;$$

$$\frac{150\,000}{35} = 4\,285\ .$$

Deoarece cel mai mic număr este 4 285 și este situat pe linia vectorului artificial e_2, acesta sa-

scos din bază și s-a introdus x_4 în cadrul programului II.

Numărul aflat în punctul rezultat din intersecția liniilor duse prin cea mai mică diferență negativă $c_i - z_i$ și cel mai mic raport dintre componentele coloanei P_0 și componentele pozitive ale vectorului ce urmează a fi introdus în bază se numește pivot. În cazul respectiv în cadrul programului I, pivotul are valoarea 35.

În ceea ce privește scrierea programului II, rîndurile corespunzătoare lui y_1 și y_2 rămîn neschimbate. Termenii rîndului corespunzător lui e_2 din programul I se împarte la pivot. În ceea ce privește termenii din rîndurile corespunzătoare lui e_1 și lui $c_i - z_i$, aceștia se obțin prin folosirea regulei dreptunghiului, astfel:

Diferența produselor termenilor situați în extremitățile diagonalelor se împarte la pivot și se obține noul termen, din programul II. De exemplu, în locul termenului 6 000 din programul I, termenul corespunzător din programul II se obține astfel:

$$\frac{6\,000 \times 35 - 150\,000 \times 1}{35} = \frac{60\,000}{35}.$$

În locul termenului $620 - 19\,M$ din programul I se obține în programul II $\frac{100 - 17\,M}{35}$, astfel:

$$\frac{(620 - 19\,M)35 - 18(1\,200 - 36\,M)}{35} = \frac{100 - 17\,M}{35}.$$

Mai departe, pentru stabilirea noului vector care se introduce în bază, în cadrul programului III se procedează la fel, fixîndu-se pivotul respectiv, și se continuă mai departe pînă cînd vectorii artificiali e_1 și e_2 sînt eliminați din bază, ceea ce indică obținerea soluției căutate.

În cazul luat ca exemplu, e_1 și e_2 au fost eliminați din bază în programul III, obținîndu-se soluțiile:

$$x_1 = 3\,529{,}5\text{ t};$$
$$x_2 = 0;$$
$$x_3 = 0;$$
$$x_4 = 2\,470{,}5\text{ t}.$$

În compoziția degazatorului rezultat din amestecul componenților în proporțiile indicate de programarea liniară s-a constatat practic în laborator concentrația de minimum 25% clor liber, la un preț de cost minim.

Fără aplicarea programării liniare s-ar fi folosit rețete empirice, pentru a se obține amestecul cerut, de exemplu cîte 1 500 t din fiecare lot ce ar fi dus tot la o concentrație de 25% clor liber în clorura de var, dar prețul de cost ar fi fost cu 38 010 lei mai ridicat.

În cazul în care numărul loturilor, respectiv al componenților din care trebuie selectată rețeta optimă, depășește numărul de patru, rezolvarea modelelor matematice se face cu multă dificultate și apare astfel necesitatea folosirii calculatoarelor electronice, care furnizează soluția optimă în timp record.

CRONICĂ

Simpozion internațional despre valență și reactivitate

Între 9 și 11 ianuarie 1968 va avea loc la Oxford (Anglia) un simpozion, organizat de Chemical Society (London) avînd ca temă valența și reactivitatea.

Temele principale tratate vor fi:

— Orbitalii d în atomi liberi (D.W.J.) Cruickshank, (Scoția).

— Studii termodinamice și de structură (N. L. Padock, Vancouver (Canada).

— Spectroscopie, starea fundamentală (RMN, RES, Mossbauer) (E.A.C.) Lucken Geneva (Elveția).

— Spectroscopie, starea excitată (VV) (L. Goodman, Pensilvania (SUA).

— Compuși între halogeni și gaze rare (E. H. Wiebenga, Groningen (Olanda).

— Legături în stări superioare de valență (C. Zauli, Bolonia (Italia).

— Stări de tranziție — cinetică și mecanistică (R. F. Hudson, Kent (Anglia).

Simpozion internațional asupra chimiei farmaceutice

Secția de chimie organică și aplicată din cadrul I.U.P.A.C.-ului organizează pentru 22—26 iunie 1968 cel de al II-lea Simpozion internațional de chimie farmaceutică care se va ține la Universitatea din Münster — Germania. Lucrările vor avea ca teme dezvoltări recente din domeniile:

— Medicamente nesteroide, cu acțiune antiflagistică;

— Medicamente cu acțiune analgesică;

— Medicamente care influențează circulația și activitatea inimii;

— Chemoterapia medicamentelor parazitare;

— Metabolismul medicamentelor.

Al 4-lea Congres internațional asupra catalizei

Sub auspiciile Academiei Sovietice de Științe va avea loc în iunie 1968 la Moscova (URSS) un congres cu privire la „Principiile prevederii acțiunii catalice" care va cuprinde trei simpozioane cu temele:

1. Mecanismul și cinetica reacțiilor catalitice complexe;

2. Fenomenele electronice ale chimisorbției și catalizei cu semiconductoare;

3. Structura poroasă a catalizatorilor și rolul ei în procesele de transport la cataliza eterogenă.

Conferința internațională asupra creșterii cristalelor

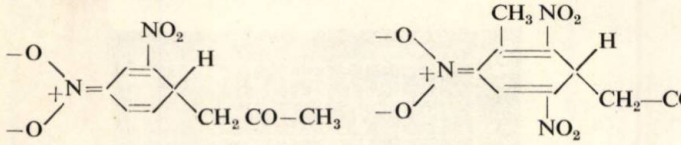
A II-a Conferință internațională despre creșterea cristalelor va avea loc între 15 și 19 iulie 1968, la Universitatea Birmingham (Anglia).
Dintre temele ce vor fi discutate se menționează: Teorii fundamentale asupra creșterii cristalelor, nucleația, cinetici și transport, experimente referitoare la teoriile fundamentale; studii asupra proceselor de importanță fundamentală, de creșterea cristalelor la metale și nemetale cum și la substanțe organice; tehnici noi pentru creșterea cristalelor.

Gh. Ciuhandu, V. Rusu și T. Făgășan

Determinarea benzenului, toluenului, naftalinei și antracenului într-un amestec

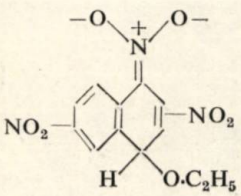
Determinarea aparte a benzenului, toluenului, naftalinei și antracenului într-o probă recoltată din atmosfera mediului industrial unde apar împreună oferă o bază obiectivă pentru aprecierea riscurilor profesionale întîmpinate de personalul expus la acțiunea amestecului de hidrocarburi.

Procedeul folosit în mod curent pentru benzen și toluen constă în recoltarea probei în amestec sulfonitric, neutralizare, extracția dinitrobenzenului, respectiv a trinitrotoluenului, în acetonă sau butanonă și alcalinizarea extractului cu hidroxid alcalin. Coloratia violetă care apare se datorește formării unor produse de reacție cu structura:



Coloratia observată întîi de J a n o v s k y încă în secolul trecut a fost cercetată ulterior de numeroși autori, atît sub raportul mecanismului de formare [1], [4], [15], [18], [22], [24], cît și sub cel al aplicabilității ei în analiză [2], [3], [19], [23], [27], [28]. Această reacție este pozitivă pentru ambele hidrocarburi monociclice, însă coloratia dată de toluen slăbește mult dacă soluția cetonică se alcalinizează cu NaOH în loc de KOH, în timp ce coloratia corespunzătoare benzenului rămîne practic neinfluențată. Prin măsurarea absorbției de lumină după efectuarea reacției în condiții de alcalinitate diferite, s-a încercat să se determine benzenul și toluenul în amestec [12], [13], [16]. Un procedeu mai bun se bazează pe eliminarea toluenului prin oxidare în soluție sulfonitrică cu acid cromic la cald. Din proba de analizat se iau două alicote, într-unul se dozează suma benzen + toluen, în celălalt benzenul rămas, iar toluenul se stabilește prin diferență [11].

Determinarea naftalinei este posibilă tot în probe recoltate în acid sulfonitric. Trinitronaftalinele formate se extrag cu eter și, după evaporarea acestuia, se reiau cu KOH alcoolic. Coloratia portocalie rezultată, specifică naftalinei, se fotometrează în jur de 500 nm [9]. Ea se datorește probabil unor complecși coloranți formați de la 1, 3, 5-, respectiv 1, 3, 8-trinitronaftalină:



În literatura de specialitate pentru antracen se indică mai multe reacții de identificare [14], [17], [25], [26]. În cursul unor cercetări anterioare, în țara noastră s-a elaborat o metodă fotometrică de determinare a acestei hidrocarburi, pornind tot de la probe pregătite în amestec sulfonitric. 1, 5-Dinitroantrachinona formată se extrage cu eter și se reduce cu formaldehidă în soluție alcalină la cald la 1,5-diaminoantrachinonă roșie; aceasta se extrage în alcool amilic și se fotometrează la 500 nm. Reacția este specifică antracenului, care poate fi identificat [5] pînă la 2 μg și determinat [6] în prezența multor hidrocarburi polinucleare: naftalină, fenantren, fluoren, acenaften, crizen etc.

Atît benzenul cît și celelalte hidrocarburi aromatice prezintă spectre caracteristice de absorbție în UV, care oferă o bază pentru determinarea cantitativă chiar în amestec, (de exemplu, prin fotometrare la 200, 268, 220, respectiv 250 nm) [21]. Pentru antracen s-au mai propus procedee bazate pe analiza de absorbție în UV sau de fluorescență, după separare cromatografică sau extractivă [7], [8], [10], [20]. Aceste din urmă procedee necesită însă un instrumentar în general greu accesibil și se pretează cu greu la determinări în serie, mai ales în condiții de teren.

În lucrarea de față s-a căutat o soluționare a problemei, prin elaborarea unei metodologii unice de dozare a celor patru hidrocarburi printr-o metodă colorimetrică. O premisă favorabilă a constituit-o faptul că în toate cazurile analiza se efectuează pe probe recoltate în acid sulfonitric conținînd nitroderivații menționați.

Reactivi și soluții-etalon

S-au utilizat următorii reactivi și următoarele etaloane:

— metiletilcetonă (butanonă) redistilată între 74 și 79°C; reactivul a fost fracționat dintr-o butanonă tehnică, utilizată ca dizolvant într-o industrie de materiale plastice;

— amestec sulfonitric obținut prin amestecarea de volume egale de acid, azotic cu concentrația 1, 4 și acid sulfuric cu concentrația de 1,84;

— hidroxid de sodiu apos 40%;

— hidroxid de sodiu apos 5%;

— hidroxid de potasiu apos 60%;

— hidroxid de potasiu alcoolic absolut 2%;

— amoniac 25%;

— formalină 40%;

— alcool izoamilic redistilat 128—132°C;

— anhidridă cromică apoasă 60% (greutate);

— fosfat secundar de amoniu p.a.;

— etaloane de benzen: se cîntăresc 2—3 picături de benzen direct în 10 cm³ acid acetic glacial, aflat într-un balon cotat de 25 cm³ și se aduce la semn cu acid acetic (I), stabilindu-se exact concentrația în benzen; se ia o cotă-parte (2—3 mg benzen) într-un alt balon cotat de 50 cm³ cu 10 cm³ acid sulfonitric; după două ore se completează cu apă la semn, răcind în exterior (II);

— etaloane de toluen: se pregătesc în același mod un etalon-stoc (I) și unul de lucru (II);

— etalon de naftalină: într-un balon cotat de 50 cm³ tarat, se cîntărește un cristal de naftalină (7 mg), se scutură cu 20 cm³ de acid sulfonitric și se lasă pînă a doua zi, apoi se completează la semn cu amestec sulfonitric;

— etalon de antracen: într-un pahar de 50 cm³ se cîntăresc 10—12 mg antracen pur, se freacă cu 5 cm³ acid sulfonitric cu o baghetă, se transvazează cantitativ într-un balon cotat de 100 cm³ și se completează la semn cu acid sulfonitric.

Modul de lucru

1. S-au trasat curbele de culoare pentru fiecare hidrocarbură, prin reacția dintre derivații nitrați și butanona în mediu alcalin (fig. 1), de asemenea curbe-etalon, în condiții diferite de alcalinizare (KOH și NaOH), cu și fără oxidare distructivă cu anhidridă cromică (fig. 2 și 3). Procedeul utilizat la trasarea curbelor este următorul: cîte 1 cm³ amestec sulfonitric cu un conținut cunoscut de hidrocarbură se diluează cu 10 cm³ apă și se neutralizează soluția cu amoniac apos cu picătura, sub răcire la robinet; se trece proba într-o pîlnie de separare, se clătește balonul cu 2 × 6 cm³ butanonă și se scutură amestecul energic 2 min.; după ședere se evacuează stratul apos inferior, se adaugă în pîlnie 5 cm³ KOH 60%, respectiv NaOH 40%, și se scutură energic 2 min.; se evacuează 5—8 cm³ supernatant

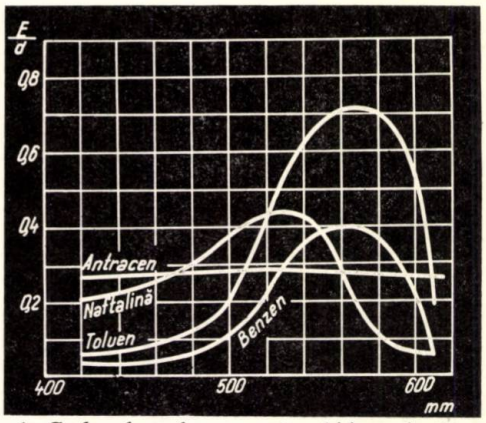


Fig. 1. Curbe de culoare pentru hidrocarburi, prin reacţia dintre derivaţii nitraţi şi butanonă în mediu alcalin: alcalinizare—KOH; benzen—20 μg; toluen—44 μg; naftalină — 62 μg; antracen — 100 μg.

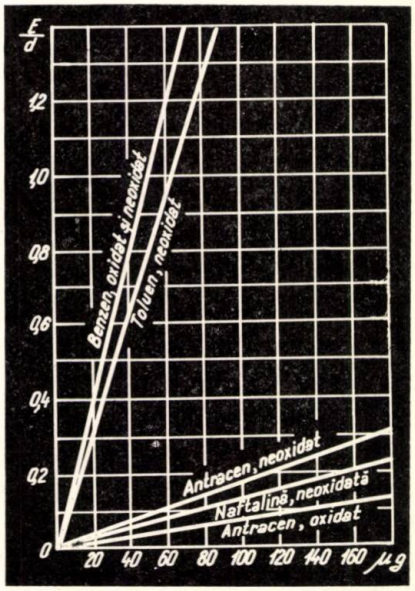


Fig. 2. Curbe-etalon (alcalinizare KOH) cu şi fără oxidare distructivă cu anhidridă cromică.

butanonic în cuva fotometrului şi se măsoară absorbţia după 3—5 min. (Pulfrich S_{574}).

Din aceeaşi soluţie sulfonitrică se tratează în paralel 1 cm³ cu un volum egal de acid sulfonitric curat şi o picătură de anhidridă cromică. Se încălzeşte amestecul 15 min în baia de apă fierbinte, se diluează şi se prelucrează în modul arătat.

2. Separat, s-au trasat curbele-etalon pentru determinarea directă a naftalinei şi a antracenului.

Se pregătesc în baloane Erlenmeyer de cîte 100 cm³ probe de 1 cm³ acid sulfonitric cu cantităţi crescînde de naftalină, prin diluare cu acid sulfonitric pur. Se diluează proba cu 10 cm³ apă, se neutralizează cu amoniac în picături sub răcire exterioară şi se tamponează cu 0,5—1 g fosfat secundar de amoniu, apoi se extrage în pîlnie cu 2 × 5 cm³ eter timp de 1 min. Se repetă extracţia cu încă 10 cm³ eter, spălîndu-se cu acesta şi balonul.

Extractele eterice reunite se evaporă la sec în porţiuni mici pe baia de apă, într-o eprubetă, evitîndu-se supraîncălzirea. Reziduul se reia cu 5 cm³ KOH alcoolic 2%. Culoarea portocalie care apare se fotometrează imediat. Se calculează densitatea optică:

$$m_N^{S50} = \frac{E_N^{S50}}{d}$$

şi se reprezintă variaţia sa în funcţie de concentraţie (fig. 4).

Se măsoară în baloane ca mai sus probe de cîte 1 cm³ acid sulfonitric cu concentraţii crescînde de antracen. Se diluează cu 10 cm³ apă, se neutralizează cu amoniac, se tamponează şi se extrage ca mai sus cu eter. Extractele eterice se evaporă la sec, reziduul se reia în eprubetă cu 5 cm³ NaOH 5% şi 0,1 cm³ formalină 40% şi se încălzeşte pe o baie de apă în clocot 10 min. După răcire se tratează cu 0,3 cm³ acid acetic, se extrage direct soluţia cu 5 cm³ alcool amilic. Se centrifughează, se pipetează circa 4 cm³ extract amilic în cuveta fotometrului şi se fotometrează. Se calculează valoarea (antracen), exprimînd densitatea optică a extractului:

$$m_A^{S50} = \frac{E_A^{S50}}{d}$$

şi se reprezintă grafic (fig. 4).

3. Pentru determinarea celor patru hidrocarburi aflate în amestec s-a utilizat următorul mers al analizei:

Proba de analizat se recoltează prin aspirarea aerului prin 5 cm³ amestec sulfonitric. Din total se iau patru părţi alicote a 1 cm³: trei în baloane Erlenmeyer a 100 cm³ şi una într-o eprubetă.

În două volume alicote se determină antracenul şi naftalina direct, prin procedeul indicat la punctul precedent.

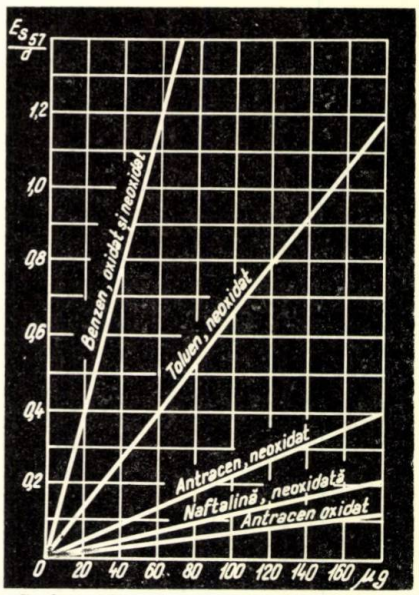


Fig. 3. Curbe-etalon (alcalinizare NaOH), cu şi fără oxidare distructivă cu anhidridă cromică.

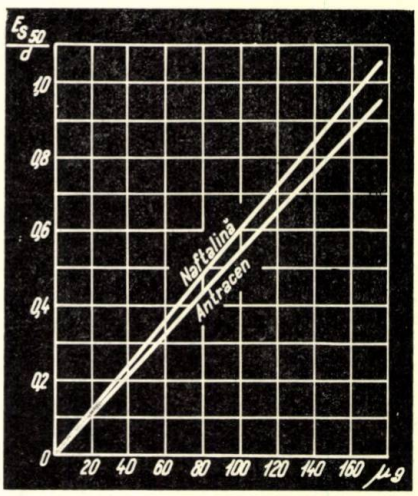


Fig. 4. Curbe-etalon pentru determinarea directă a naftalinei şi a antracenului.

Proba a treia neutralizată se trece direct din Erlenmeyer într-o pîlnie de separare, se spală balonul cu 2 × 6 cm³ butanonă, se scutură energic 2 min şi, după şedere de încă 2 min, se evacuează stratul apos, apoi se scutură butanona cu 5 cm³ KOH 60% alte 2 min. După şedere de 3—5 min se fotometrează. Se calculează valoarea:

$$m^{S57}_{\text{total, neoxidat}} = \frac{E^{S57}_{\text{total, neoxidat}}}{d},$$

care va servi la determinarea toluenului din probă.

Proba a patra din eprubetă se tratează cu încă 1 cm³ acid sulfonitric şi o picătură de anhidridă cromică 60%, apoi se prelucrează ca la punctul 2, prin alcalinizarea extractului butanonic cu NaOH 40%. Se fotometrează (Pulfrich, S_{57}) şi se calculează valoarea:

$$m^{S57}_{\text{total, oxidat}} = \frac{E^{S57}_{\text{total, oxidat}}}{d},$$

necesară pentru determinarea benzenului din probă.

Calcul. Rezultate

Polinitroderivaţii naftalinei şi antracenului dau şi ei, în măsură mai slabă, reacţia cu butanona, în nuanţe diferite de aceea dată de benzen şi toluen. Coloraţia violetă obţinută în condiţiile redate prezintă un maxim în jur de 560—570 nm. Nuanţa roză-portocalie dată de naftalină corespunde unui maxim către 530 nm, în timp ce la antracen se constată o absorbţie practic uniformă într-un domeniu mai extins, corespunzătoare coloraţiei albastre-cenuşii pe care acesta o dă (fig. 1).

Comparînd figurile 2 şi 3, se observă că la alcalinizarea cu KOH toluenul dă o coloraţie mai intensă decît cu NaOH, fapt semnalat şi în literatură [12], [13]. Benzenul, naftalina şi antracenul rămîn practic neinfluenţate. Oxidarea cu acid cromic nu afectează deloc benzenul, în schimb elimină toluenul [11]. De asemenea, se elimină practic total şi naftalina, probabil prin oxidarea trinitronaftalinelor la acizi dinitroftalici. Coloraţia se menţine însă apreciabil scăzută în cazul antracenului, probabil prin distrugerea numai parţială a dinitroantrachinonelor.

Oxidarea cu acid cromic elimină astfel naftalina şi toluenul, micşorează influenţa antracenului şi nu modifică valorile corespunzătoare benzenului. În consecinţă, concentraţia naftalinei şi antracenului se stabileşte direct, în baza curbelor-etalon trasate prin metodele specifice menţionate. La determinarea benzenului, după oxidarea cu acid cromic, trebuie să se scadă o corecţie pentru antracen. Toluenul se determină cu butanonă şi KOH fără oxidare, dar scăzîndu-se cantităţile de antracen, naftalină şi benzen găsite.

În consecinţă, concentraţia celor patru hidrocarburi se calculează cu ajutorul unor relaţii generale de forma:

$$\text{antracen } \mu g = K_A \cdot m^{S50}_A;$$

$$\text{naftalină } \mu g = K_N\, m^{S50}_N;$$

$$\text{benzen } \mu g = K_B \left[m^{S57}_{\text{Total, oxidat}} - \frac{\mu g \text{ antracen}}{k_{A,\text{ oxidat}}} \right];$$

$$\text{toluen } \mu g = K_T \left[m^{S57}_{\text{Total, neoxidat}} - \frac{\mu g \text{ naftalină}}{K_{N,\text{neoxidat}}} - \frac{\mu g \text{ antracen}}{k_{A,\text{neoxidat}}} - \frac{\mu g \text{ benzen}}{k_{B,\text{neoxidat}}} \right].$$

Tabela 1

Coeficienţi factori de transformare	Calculaţi din figurile	Curba
$K_A = 182$	4	antracen
$K_N = 167$	4	naftalină
$K_B = 50$	3	benzen oxidat -neoxidat
$K_T = 63$	2	toluen neoxidat
$k_{A,\text{ oxidat}} = 1428$	3	antracen oxidat
$k_{N,\text{ neoxidat}} = 800$	2	naftalină neoxidată
$k_{A,\text{ neoxidat}} = 580$	2	antracen neoxidat
$k_{B,\text{ neoxidat}} = 50$	2	benzen oxidat-neoxidat

În aceste relaţii generale, coeficienţii K_A, K_N, K_B şi K_T, precum şi factorii de transformare $k_{A,\text{ oxidat}}$, $k_{N,\text{ neoxidat}}$, $k_{A,\text{ neoxidat}}$ şi $k_{B,\text{ neoxidat}}$ pot varia cu condiţiile de lucru şi cu instrumentarul optic utilizat. În condiţiile date anterior (fotometru Pulfrich, filtre S_{57} respectiv S_{50}), valorile obţinute au fost cele din tabela1.

Determinările de control efectuate pe probe cu cantităţi cunoscute din cele patru hidrocarburi au dus la valorile date în tabela 2.

Tabela 2

Proba	Amestecul	Luat, µg/5ml	Găsit, µg/5ml	Diferenţa, %
I	Benzen	—	—	—
	Toluen	80	80	0
	Naftalină	—	—	—
	Antracen	255	275	+8
II	Benzen	—	—	—
	Toluen	160	160	0
	Naftalină	183	185	+1
	Antracen	—	—	—
III	Benzen	—	—	—
	Toluen	120	130	+8
	Naftalină	210	200	—5
	Antracen	255	265	+4
IV	Benzen	60	54	—10
	Toluen	—	—	—
	Naftalină	280	288	+3
	Antracen	378	384	+2
V	Benzen	120	130	+8
	Toluen	80	80	0
	Naftalină	140	140	0
	Antracen	127	130	+2
VI	Benzen	30	30	0
	Toluen	160	168	+3
	Naftalină	70	72	+3
	Antracen	378	372	—2
VII	Benzen	120	128	+7
	Toluen	140	135	—4
	Naftalină	70	68	—3
	Antracen	76	78	+3

Bibliografie

1. Abe, T. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, nr. 7, 1959, p. 778.
2. Alexeeva, M. În: Zavod. Labor., **9**, 1940, p. 632.
3. Buis, D. M. şi Jansen, H. În: Pharm. Weekbl., **86**, 1951, p. 357.
4. Canbäck, T. În: Farm. Revy, **48**, 1949, p. 158, şi Svensk. Farm. Tidskr., 54, 1950, p. 1.
5. Ciuhandu, G., Diaconovici, M. şi Făgăşan, T. În Z. Anal. Chem., **196**, 1963, p. 270.
6. Ciuhandu, G., Diaconovici, M. şi Făgăşan, T. În: Z. Anal. Chem., **208**, 1965, p. 359.
7. Commins, B. T. În: Analyst, **83**, 1958, p. 386.
8. Cooper, R. L. În: Analyst, **79**, 1954, p. 573.
9. Dobrowolskaia, V. V. În: Labor. Praktika, **14**, 1939, p. 95
10. van Duuren, B. L. În: Chem. Rewievs, **63**, 1963, p. 325.
11. Elkins, H. B. În: Chem. Toxicology, New York, 1950.
12. Fabre, A. şi Fabre, R. În: Arch. Mal. prof., **17**, 1956, p. 221
13. Fabre, R., Truhaut, R. şi Péron, M. În: Ann. pharm. franç **8**, 1950, p. 613.
14. Feigl, F. şi Jungreis, E. În: Microchem., J. **3**, 1959, p. 213.
15. Gitis, S. S. În: J. Gen. Chim., URSS, **27**, 1956, 1957, şi J. Obşc. Chim., **27**, 1957, p. 1894.
16. Hancock, W. şi Laws, E. Q. În: Analyst, **81**, 1956, p. 37.
17. Hauser, T. R. În: Chemist-Analyst, **48**, 1956, p. 86.
18. Jackson, C. L. şi Earle, R. B. În: Amer. Chem. J., **29**, nr. 89, 1907, p. 212.
19. Lansing, A. În: Ind. Engng. Chem. Analyt., Edit., **7**, 1935, p. 184
20. Lindsey, A. J. În: Anal. Chim. Acta, **20**, 1959, p. 175.
21. Manita, M. D. În: Ghig. i Sanit., **5**, 1961, p. 47.
22. Meisenheimer, J. În: Ann., **323**, 1902, p. 205.
23. Peltzer, J. În: Chem. Ztg., **57**, 1933, p. 162.
24. Reitzenstein, F. şi Stamm, G. În: J. Porakt. Chem., **81**, 1910, p. 167.
25. Rosenthaler, L. În: Pharm. Ztg., **102**, 1957, p. 262.
26. Sawicki, E. În: Chem.-Anal., **46**, 1957, p. 67.
27. Truffert, L. În: Anal. Fals. Fraudes, **45**, 1952, p. 181.
28. Truhaut, R. În: Arch. Mal. prof., **9**, nr. 1/3, 1948, p. 97.

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Echilibrele lichid-vapori la benzen şi acid acetic la presiunea atmosferică. Deşi există în literatură date cu privire la echilibrele lichid-vapori la benzen şi acid acetic, ele nu sînt concordante. Ţinînd seamă de această discrepanţă au fost determinate noi date. Ele arată că volatilităţile relative ale celor două componente sînt mult mai scăzute decît cele publicate în literatură. Totodată s-a confirmat existenţa unui azeotrop; el are punctul de fierbere la 79,6°C şi conţine 1,7% acid acetic.

Hanghton, C. O., Brit. Chem. Eng., **12**, nr. 7, iul. 1967, p. 1 102–1 103.

Teoriile cromatografiei pe site moleculare

Anderson, D. M. W. şi Stoddart, J. F., Lab. Practice, **16**, nr. 7, iul. 1967, p. 841–846.

Aplicarea cromatografiei pe site moleculare la estimarea dimensiunilor şi maselor moleculare. Cromatografia pe site moleculare este o metodă de fracţionare care foloseşte proprietăţile de sitare « inversă » ale unui pat de granule poroase. Ea poate reprezenta o metodă simplă şi rapidă de evaluare a dimensiunilor moleculare (raze Stokes) şi a maselor moleculare.

După ce sînt prezentate principiile teoretice de evaluare a dimensiunilor şi maselor moleculare, sînt discutate unele aspecte practice ale problemei, respectiv metodele pe coloană şi pe strat subţire, alegerea substanţelor standard şi sursele posibile de erori la estimări. În final sînt indicate aplicaţiile cromatografiei pe site moleculare la diferite produse organice, în special proteine, şi perspectivele extinderii ei la stabilirea dimensiunilor şi maselor moleculare la polimeri sintetici şi alţi compuşi organici.

Andrews, P., Lab. Practice, **16**, nr. 7, iul. 1967, p. 847–850.

Studii de impact de electroni. VIII. Spectrele de masă ale azobenzenilor substituiţi; migrare de aril la impact de electroni

Bowie, J. H., Lewis, G. E. şi Cooks, R. G., J. Chem. Soc. **B**, nr. 6, iun. 1967, p. 621–628.

Legătura dintre activitatea optică şi structura combinaţiilor organice

Červinka, O. şi Bělovský, O., Chem. Listy, **61**, nr. 6, iun. 1967, p. 753–784.

Termodesorbţia apei de pe suprafaţa aluminei

Iakerson, V. I. şi Rubinstein, A. M., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 6, iun. 1967, p. 1 367–1 368.

Compoziţia chimică şi proprietăţile cristalelor ionice

Vorobiev, A. A., Usp. Him., **36**, nr. 6, iun. 1967, p. 1 065–1 087.

CATALIZĂ

Analiza magnetică a gradului de dispersie a catalizatorilor feromagnetici. Se descriu metodele de preparare a catalizatorilor pe bază de nichel şi de cobalt, depuşi pe un suport nemetalic. S-au trasat curbele de magnetizare pentru particulele metalice ale catalizatorilor, avînd dimensiunile cuprinse între 10 şi 100 Å, stabilindu-se că în cazul catalizatorilor de nichel obţinuţi prin descompunere termică sau prin reducere la temperaturi cît mai scăzute, prezenţa particulelor de dimensiuni foarte mici (10–20 Å) provoacă creşterea caracteristicilor magnetice.

Romanowski, W., Z. Anorg. Allg. Chem., **351**, iun. 1967, p. 180–192.

Proprietăţile catalizatorilor neferomagnetici pe bază de nichel. Prin descompunerea termică a oxalaţilor şi a hidroxizilor micşti de nichel şi de zinc în vid şi în curent de hidrogen la temperaturi cît mai joase posibil (230°C pentru hidroxizi şi 260°C pentru oxalaţi) s-au obţinut produse conţinînd nichel metalic cu proprietăţi paramagnetice, care prezentau o mare activitate catalitică pentru hidrogenarea benzenului. Lipsa proprietăţilor feromagnetice ale acestor produse arată că ele sînt formate din cristalite de nichel de dimensiuni foarte mici, estimate la sub 20 Å.

Romanowski, W., Z. Anorg. Allg. Chem., **351**, nr. 3–4, iun. 1967, p. 193–200.

Reacţii de transfer de hidrură catalizate de complecşi metalici. Clorocomplecşi ai rodiului III catalizează dehidrogenarea alcoolului izopropilic la temperatură de reflux, cu formare de acetonă, cu separare de rodiu metalic. Viteza de degajare a hidrogenului scade pe măsura îndepărtării rodiului din soluţie. Se determină cinetica reacţiei, stabilindu-se caracterul de cataliză omogenă şi propunîndu-se un mecanism prin transfer de ion de hidrură de la carbonul α al alcoolului la complexul rodiului. Se formează un intermediar $(HRhCl_5)^{3-}$ care poate reacţiona cu un proton pentru a da hidrogen sau se descompune cu separare de metal.

Charman, H. B., J. Chem. Soc., **B**, nr. 6, iun. 1967, p. 629–632.

Cataliza prin hidracizi halogenaţi în fază gazoasă. XIII. Izopropanul şi acidul iodhidric. În timp ce izopropanul se descompune de la sine în fază gazoasă la temperaturi peste 540°C, în prezenţa acidului iodhidric, descompunerea are loc cu viteză măsurabilă la 356–357°C conform reacţiei:

$$i\text{-}C_3H_7OH + HJ \rightarrow C_3H_6 + H_2O + HJ$$

Ca produse de reacţie mai rezultă propan, acetonă, mici cantităţi de iod şi urme de iodură de izopropil:

$$C_6H_6 + HJ \rightarrow i\text{-}C_3H_7J$$

$$i\text{-}C_3H_7J + HJ \rightarrow C_3H_8 + J_2$$

$$i\text{-}C_3H_7OH + J_2 \rightarrow (CH_3)_2CO + 2HJ$$

Viteza reacţiei de iniţiere este dată de ecuaţia lui Arrhenius $k_2 = 10^{12{\cdot}24}$ exp. $(-31\,900/RT)$ s^{-1} $ml.mol^{-1}$.

Sînt discutate mecanismele reacţiilor.

Vitezele relative pentru descompunerea izopropanolului cu acid clorhidric, acid bromhidric şi acid iodhidric la 700°K sînt 0,04 : 1 : 5.

Failes, R. L. şi Stimson, V. R., Australian J. Chem., **20**, nr. 6, iun. 1967, p. 1 143–1 154.

Un calcul al catalizei de gaze, eterogene, cu transport de materie prin difuziune superficiale

Gelbin, D. şi Fiedler, K., Chem. Tech. (Berlin), **19**, nr. 7, iul. 1967, p. 400–403.

PROCESE ŞI APARATE

Separarea hidrocarburilor cu ajutorul sitelor moleculare în pat fix. Se descriu rezultatele obţinute într-o instalaţie-pilot privind adsorbţia selectivă a *n*-hexanului dintr-un amestec conţinînd ciclohexan, benzen şi 2,2,4-trimetilpentan cu ajutorul sitelor moleculare de tip 5A. Condiţiile de lucru: presiunea atmosferică, concentraţia în *n*-hexan 5–20% şi viteza de curgere prin masa de adsorbţie 1,2–20 m/h. S-a studiat influenţa vitezei de curgere, a mărimii particulelor de adsorbant, a temperaturii, a concentraţiei amestecului în *n*-hexan, precum şi alţi factori asupra randamentului de separare. Pe aceeaşi instalaţie s-a cercetat şi adsorbţia *n*-hexanului din amestec, în fază de vapori.

Schumacher, W. J. şi York, R., Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **6**, nr. 3, iulie 1967, p. 321–327.

Separarea prin spumare a particulelor coloidale. Prin adăugarea unui agent activ de suprafață cu sarcină opusă particulelor coloidale și dispersare de gaz prin suspensie se pot separa particole coloidale hidrofobe sau hidrofile. Variabilele care controlează procesul sînt concentrația de particule în suspensia inițială, raportul inițial agent activ/particule și variabilele geometrice: diametrul coloanei, mărimea bulelor, înălțimea spumei. Se propune un model al separării și se verifică pe sistemele oxid feric — dodecilsulfat de sodiu, specii bacteriale (Escherichia coli) — bromură de etilhexadecildimetilamoniu, etc.

Grieves, R. B., Bhattacharyya, D. și Crandall, C. J., J. Appl. Chem., 17, nr. 6, iun. 1967, p. 163—168.

Profile de temperatură în convertizoare de sinteză. Procedura pentru evaluarea grafică a cantităților de căldură ce intervin într-o tehnologie chimică, care permite construcția unor profile de temperatură, — a fost aplicată la diferite proiectări de convertizoare mai complexe, cum sînt convertizorul de amoniac N.E.C. (Nitrogen Engineering Corporation) și convertizorul adiabatic Montecatini, mult folosit pentru fabricarea amoniacului și metanolului. Sînt discutate aceste tipuri de convertizoare cum și un convertizor adiabatic elaborat la Tarnow (R. P. Polonia).

Sobolewski, J., Brit. Chem. Eng., 12, nr. 7, iul. 1967, p. 1 085—1 087.

Condițiile optime pentru reacțiile chimice în curenți de gaze. În continuarea cercetărilor întreprinse pentru stabilirea condițiilor optime pentru reacții omogene care au loc în medii staționare, sînt discutate condițiile optime pentru o reacție în curent de gaze ce trece printr-un tub cilindric sau rectangular. Ca exemplu de reacție chimică care are loc într-un tub cilindric a servit combustia oxidului de carbon la bioxid de carbon.

Metoda permite determinarea vitezei maxime de reacție.

Fainzil'ber, A. M. și Fridlender, N. A., Brit. Chem. Eng., 12, nr. 7, iul. 1967, p. 1 100—1 101.

Caracteristicile transferului de masă ale coloanelor cu talere fără deversor. Au fost studiați coeficienții transferului de masă pe două tipuri de talere de coloane; talere perforate și talere turbogrid. Talerele perforate studiate au avut suprafețe libere de **14,5**, **21** și **29,6**%, iar talerul turbogrid de **23,2**%. Datele de transfer de masă au putut fi corelate printr-o expresie de tipul k_gA sau k_l proporțional cu $L^{\alpha}.G^{\beta}$.

Sharma, M. și Gupta, R., Trans. Instn. Chem. Engrs, 45, nr. 5, un. 1967, p. 169—175.

Simularea cu ajutorul unui calculator numeric a unei instalații tip pentru fabricarea formaldehidei din metanol. În linii generale este descrisă stabilirea unui model matematic pentru simularea unui reactor destinat oxidării metanolului la formaldehidă. Sînt indicate rezultatele obținute la calculele de optimizare folosind atît acest model cît și alte modele utilizate pentru simularea unei instalații tip de fabricare a formaldehidei. Rezultatele calculelor duc la stabilirea unui domeniu de valori ale variabilelor operative și de proiectare care corespund unui minim al funcției obiective.

Concluziile analizei efectuate arată că catalizatorii folosiți și condițiile de lucru existente în unele instalații industriale sînt foarte apropiate de cele optime.

Dente, M., Cappelli, A. și Collina, A., Ing. Chim. Ital., 3, nr.7—8, iul.—aug., 1967, p. 137—142.

Tratarea matematică a reactorului cu strat fix eterogen. Se prezintă o descriere matematică a reactorului cu strat fix, în care reacțiile eterogene între un gaz și un solid au loc conform ecuației $r = Kpx^{1/2}(1-x)^{3/2}$, unde r, viteza de reacție, este o funcție dependentă de presiunea parțială p a componentului gazos și de gradul de conversie x a fazei solide. Mărimea K din ecuație reprezintă o constantă ce depinde de compoziția fazei gazoase. Discutarea matematică a acestei probleme duce la stabilirea unei ecuații diferențiale care poate fi aplicată în aceeași măsură atît la evaluarea datelor experimentale cît și la proiectarea rațională a reactoarelor industriale.

Erdös, E., Collection Czech. Chem. Commun., 32, nr. 5, mai 1967, p. 1 653—1 664.

Comportarea dinamică a reactoarelor cu agitatoare în procesele de polimerizare. Procesul de polimerizare poate fi considerat ca o succesiune infinită de procese de reacție elementare. Pe baza ecuațiilor cinetice corespunzătoare și a ecuațiilor de bilanț de materiale și energetice, se obține un sistem infinit de ecuații diferențiale ordinare, care descrie comportarea dinamică a reactorului de polimerizare și care, conform acestei reprezentări, este echivalent cu un lanț infinit de reactoare elementare.

Întrucît la fabricarea materialelor sintetice controlul calității de fabricație constituie o problemă centrală, se prezintă o metodă statistică care permite să se calculeze lungimea lanțului produsului de polimerizare în condiții de regim transitoriu. Totodată, pe baza ecuațiilor dinamice ale reactorului studiat, se formulează condițiile de stabilitate, monotonă sau oscilatorie, de desfășurare a respectivului proces.

Gilles, D. E. și Knöpp, V., Regelungstechnik, 15, nr. 5, mai 1967, p. 199—203.

Automatizarea unui mare combinat chimic. Construcția actuală a unor mari combinate chimice, în special a celor destinate producției de îngrășăminte chimice, impune, pe de o parte, perfecționarea continuă a tehnologiei de fabricație, iar pe de altă parte creșterea continuă a gradului de automatizare a unor asemenea unități. În aceste condiții, introducerea unor calculatoare electronice pentru conducerea unor asemenea procese tehnologice devine extrem de actuală. Se prezintă necesitatea unei asemenea construiri, dictată de condițiile tehnologice de precizie și calitate, subliniindu-se totodată etapele de punere în funcțiune a unor astfel de investiții. Din cauza unei relative lipse de experiență, este preferabilă dotarea instalației cu un sistem de automatizare convențională (analogică), care să fie în prealabil pusă în funcțiune. În cea de-a doua etapă se prevede introducerea unui calculator numeric care să coordoneze funcționarea sistemului global de automatizare convențională, acest calculator putînd fi oricînd deconectat de la proces în caz de avarie, instalația continuînd să funcționeze cu automatizare convențională. Aparatura convențională actuală fiind mai puțin adecvată conexiunii cu un calculator electronic, se prezintă un nou sistem electronic de reglare convențională care satisface în mai mare măsură asemenea deziderate. Se redau avantajele oferite de acest sistem de reglare, precum și principalele caracteristici constructive, în ceea ce privește precizia de reglare și securitate de funcționare. Se prezintă totodată ca exemplu de aplicare utilizarea acestui sistem de conducere la o instalație tehnologică de fabricare a azotatului de amoniu.

Laudet, J. și Bouchon, J., Automatisme, XII, nr. 5, mai 1967, p. 215—220.

Utilizarea sistemelor de reglare secvențială la supravegherea și controlul proceselor de distilare. În general, automatizarea proceselor tehnologice implică, pe lîngă o serie de reglări automate continue, realizate cu ajutorul regulatoarelor convenționale, și unele comenzi logice de siguranță, blocare și semnalizare, condiționate de anumite valori ale mărimilor de proces care ar depăși unele limite impuse. De obicei, aceste comenzi logice sînt condiționate nu numai de valorile parametrilor de proces, dar și de o anumită succesiune temporală, constituind așa-numitele sisteme de reglare secvențială. Studiul acestor sisteme se efectuează în ordinea următoare: descrierea procesului tehnologic, stabilirea schemei funcționale, stabilirea ecuațiilor logice corespunzătoare, determinarea pe această bază a schemei logice (sinteza schemei), verificarea schemei logice cu ajutorul unui semnalizator, alegerea elementelor tehnologice care sînt indicate să se utilizeze (relee electronice, relee statice, relee pneumatice) și în sfîrșit stabilirea schemei de execuție corespunzătoare.

Această metodologie este exemplificată pe un proces tehnologic concret, considerîndu-se un cuptor de reformare.

Se evidențiază avantajele oferite de utilizarea unui asemenea sistem de reglare secvențială pentru cazul concret considerat.

Grout, M., Automatisme, XII, mai 1967, p. 205—209.

Celulă pentru măsurarea conductibilității electrice a materialelor policristaline. Se descrie construcția și modul de funcționare a unei celule pentru determinarea rezistenței electrice volumetrice a corpurilor solide policristaline în funcție de temperatură. În celulă, materialul de studiat se presează în formă de tabletă, asupra căreia se efec-

tuează apoi determinările în atmosferă controlată (vid, gaz inert). Instalaţia este indicată pentru studierea proprietăţilor semiconductoare ale unor substanţe organice, care nu se pretează pentru creşterea în monocristale şi nu se pot distila fără descompunere.

Pelinka, E., Chem. Listy, **61**, nr. 6, iun. 1967, p. 812–816.

Instalaţie pentru măsurarea forţei electromotoare termice a metalelor şi semiconductoarelor în intervalul de temperaturi între 20 şi 2 500°C

Golicova, O. A., Ivanov, G. P. şi Novicov, V. I., Zavodsk. Lab., **33**, nr. 6, iun. 1967, p. 772–774.

Instalaţie pentru obţinerea nepericuloasă, prin pulverizare, a unor amestecuri determinate de substanţe foarte toxice cu aerul, în condiţii statice

Kovář, V. şi Svojanovský, V., Chem. Listy, **61**, nr. 6, iun. 1967, p. 816–818.

Problema măcinării umede, discutată pe baza exemplului de măcinare a bauxitei

Wargalla, G. şi Vollmer, W., Erzmetall, **20**, nr. 6, iun. 1967, p. 254–260.

COROZIUNE ŞI PROTECŢIA ANTICOROSIVĂ

Inhibitori de coroziune solubili în hidrocarburi pentru sistemul soluţii apoase acide-hidrocarburi. În urma unor încercări s-a constatat că în sistemul apă-hidrocarburi, saturarea apei cu CO_2 duce la intensificarea coroziunii oţelului nealiat. Pentru protecţia contra coroziunii utilajelor de oţel ale sistemelor de condensare a hidrocarburilor se recomandă utilizarea următorilor inhibitori: ulei de protecţie NG-203 A (hidrocarburi sulfonate sub formă de deşeuri de la fabricarea unui aditiv) în cantitate de 100 mg/l reduce coroziunea cu 98%; pastă de inhibitor nr. 3 şi 4 (sulfaţi de di- şi trietanolamină ai unor alcooli graşi primari $C_{12}-C_{14}$) a dat un efect similar. Rezultate asemănătoare au fost obţinute şi cu petrolatum oxidat cu cifră de saponificare de 97,4 şi cu săruri de Ca şi Ba ale unor gudroane acide, precum şi cu combinaţii ale acestora.

Zeinalov, S. D., Azerb. Neft. Hoz., **46**, nr. 4, 1967, p. 39–42.

Influenţa alchil- şi aminofenolilor ca aditivi asupra stabilităţii termice şi agresivităţii corosive a combustibililor pentru motoare cu reacţie

Zrelov, V. H., Neftepererab. Neftehim., nr. 6, 1967, p. 17–21.

CHIMIE ANORGANICĂ

Complecşi de transfer de sarcină ai clorurii de aluminiu. Se cercetează spectroscopia sistemului $AlCl_3$ — hexametilbenzen în *n*-hexan, stabilindu-se existenţa unui complex cu stoichiometrie aparentă 2:1, cu interacţiune relativ puternică. Această interacţiune creşte în seria *p*-xilen-mentilen-duren-pentametilbenzen-hexametilbenzen-hexaetil-benzen-naftalina-fenantren-crisen-piren-antracen, putîndu-se estima pe această cale potenţialul de ionizare al unora din hidrocarburile de mai sus.

Constanzo, S. J. şi Jurinski, I., Tetrahedron, **23**, nr. 6, iun. 1967, p. 2 571–2 576.

Obţinerea tetrafluorurii de siliciu din bioxid de siliciu şi fluorură de plumb. Tetrafluorura de siliciu SiF_4 a fost preparată conform reacţiei:

$$3\ SiO_2 + 2\ PbF_2 = SiF_4 + 2\ PbSiO_3$$

prin încălzirea timp de 2 ore într-un creuzet refractar a unui amestec de bioxid de siliciu şi fluorură de plumb. Reacţia începe la 380°C şi se desăvîrşeşte la 600°C, cu un randament de circa 50%. Se dă schema aparaturii de laborator.

Lieser, K. H. şi Rosenbaum, I., Z. Anorg. Allg. Chem., **351**, nr. 5–6, iun. 1967, p. 306–308.

Studiul termografic al bromurilor de magneziu, calciu şi bariu. În vederea elucidării unei serii de probleme legate de comportarea bromurilor de magneziu, calciu şi bariu, folosite în medicină, cinematografie, industria coloranţilor, farmaceutică etc. s-a efectuat studiul termochimic al transformărilor cristaline prin care trec $MgBr_2 . 6H_2O$, $CaBr_2 . 6\ H_2O$ şi $BaBr_2 . 2H_2O$, în mediu inert, oxidant şi reducător. Aceste săruri, prin încălzire pierd treptat apa de cristalizare; $MgBr_2 . 6H_2O$ hidrolizează simultan cu pierderea apei, dînd hidroxobromură de magneziu, care se descompune la 430°C. Oxidarea bromurii de magneziu are loc în proporţie de 100% în intervalul 410–545°C, în timp ce oxidarea bromurilor de calciu şi de bariu este neînsemnată. Bromurile studiate nu sînt reduse de hidrogen în intervalul 25–950°C.

Amirova, S. A., Kupceva, V. A. şi Vorobiev, N. I., J. Neorg. Him., **12**, nr. 6, iun. 1967, p. 1 427–1 433.

Sinteza şi proprietăţile selenităţilor de aur. A fost sintetizat pentru prima dată selenitul acid de aur, $Au_2(SeO_3)_3 . H_2SeO_3$, care prin descompunere termică la 225–260°C trece în selenit de aur $Au_2(SeO_3)_3$. S-a efectuat studiul roentgenografic şi termogravimetric al noilor compuşi, stabilindu-se că la temperaturi de 350–400°C, selenitul de aur se descompune total, conform reacţiei:

$$Au_2(SeO_3)_3 \rightarrow 2Au + 3SeO_2 + 1\ 1/2\ O_2.$$

Markovski, L. I., Kolosov, I. I. şi Smirnova, V. A. J. Neorg. Him., **12**, nr. 6, iun. 1967, p. 1 466–1 470.

Extragerea elementelor pămînturilor rare din apatită de Kola prin precipitare din soluţii omogene. S-au efectuat încercări în vederea extragerii selective a totalităţii elementelor pămînturilor rare din concentratul de apatită de Kola, care conţine 0,80% lantanide. După atacul apatitei cu acid azotic concentrat, soluţia azotică s-a neutralizat prin adăugarea de uree, pămînturile rare precipitînd sub formă de fosfaţi. În vederea purificării, precipitatul s-a separat prin filtrare, s-a uscat la 105°C, s-a redizolvat în HCl diluat (1:1) şi din soluţia clorhidrică s-au reprecipitat lantanidele ca oxalaţi. Prin calcinarea oxalaţilor s-a obţinut un concentrat de oxizi ai pămînturilor rare, în care conţinutul de lantanide atingea 50%.

Borkowski, B. şi Zielińska-Makowska, B., Przemysl, Chem., **46**, nr. 6, iun. 1967, p. 332–333.

Obţinerea şi unele proprietăţi ale titanaţilor de sodiu

Batîghin, V. G., J. Neorg. Him., **12**, nr. 6, iun. 1967, p. 1 442–1 452.

Determinarea solubilităţii hipofosfaţilor de sodiu şi studiul hidraţilor lor

Hollyhead, J. şi Lee D., J. Chem. Soc., A, nr. 6, iun. 1967, p. 923–925.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Metode utilizate pentru creşterea capacităţii de producţie a instalaţiilor de acid sulfuric. Se analizează modificările aduse în ultimii ani în instalaţiile existente de acid sulfuric în vederea sporirii capacităţilor de producţie cu 10–50%. În instalaţiile în care utilajele sînt aşezate în următorul flux: arderea sulfului, recuperarea căldurii, filtre de gaz, soba de contact, răcirea gazelor şi absorbţia acestora prin introducerea unui convertizor catalitic suplimentar, se poate realiza o creştere a capacităţii de producţie cu 20–50%. În alte tipuri de instalaţii se introduc schimbătoare de căldură suplimentare sau se introduc în interiorul schimbătoarelor de căldură cu bioxid de sulf, granule cu catalizator de vanadiu. Metodele descrise necesită investiţii mici cu avantaje economice importante.

Burkhardt, D. B., Sulphur, nr. 70, mai–iunie 1967, p. 23–24.

O instalaţie pentru obţinerea acidului fosforic la temperaturi înalte. Se descrie în mod detaliat procesul de fabricaţie şi utilajele folosite pentru o instalaţie de obţinere a acidului fosforic cu o concentraţie de 85–115% H_3PO_4. De asemenea, se subliniază problemele legate de construcţia utilajelor şi cele de coroziune. În continuare se analizează efectul variaţiei condiţiilor de lucru asupra randamentelor obţinute atît la oxidarea fosforului, cît şi la absorbţia pentoxidului de fosfor. Se indică un bilanţ de materiale şi un bilanţ termic al întregii instalaţii, precum şi consumuri specifice de materii prime, utilităţii şi manoperă.

Allgood, H. Y., Lancaster, F. E., Mc Collum, J. A. şi Simpson, J. P., Ind. Eng. Chem., **59**, nr. 6, iunie 1967, p. 19–28.

Rezervele de economisire a sărurilor de fluor în electroliza aluminiului. Costul sărurilor de fluor constituie 2,6—4,4% din preţul de cost al aluminiului electrolitic. Reducerea consumului sărurilor de fluor depinde de: *a)* tipul celulei; *b)* menţinerea condiţiilor tehnologice; *c)* durata întreruperii lor; *d)* calitatea sărurilor folosite; *e)* organizarea transportului, depozitării, încărcării sărurilor de fluor; f*)* volumul gazelor degajate. În funcţie de aceşti factori au fost deduse relaţiile matematice care exprimă consumul de fluor şi pe baza cărora, o dată cu intensificarea procesului, se poate reduce consumul de fluor.

Graţerstein, I. M., şi Niurenberg, G. I., Ţvetn. Metalli 40, nr. 6, iun. 1967, p. 57—59.

Pericolul pătrunderii NO în gazele de sinteză a amoniacului şi un procedeu pentru îndepărtarea acestuia.

Pálka, J. şi Gregor, M., Chem. Prûmysl, 17 (42), nr. 6, iun. 1967, p. 327—329.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Probleme privitor la atacul bauxitelor. Sînt cunoscute diflcultăţile legate de prelucrarea bauxitelor în vederea extragerii aluminei în autoclave.
În vederea înlăturării acestora, după îndelungate cercetări experimentale, au fost construite reactoare tubulare pentru leşiere, care prezintă importante avantaje atît din punctul de vedere al duratei reacţiei şi a vitezei de atac, cît şi a transferului termic şi a consumului de energie.
Încercările au dovedit că noul utilaj propus pentru industria aluminei este indicat pentru atacul bauxitelor cu diaspor şi boehmit, şi, în general, pentru toate tipurile de bauxite care necesită temperaturi ridicate de lucru.

Bielfedt, K. şi Arnswald, W., Aluminium, 43, nr. 6, iun. 1967, p. 355—360.

Compararea economicităţii diferitelor scheme de prelucrare complexă a nămolurilor roşii. Compararea economică a eflcacităţii diferitelor scheme de valorifIcare a nămolurilor roşii provenite din prelucrarea bauxitelor în procedeul de extragere a aluminei, a dovedit că cele mai indicate variante sînt topirea în cuptorul rotativ şi topirea în furnal. Se dau tabele comparative.

Viuhina, A. S. şi Ivanova, L. P., Ţvetn. Metalli, 40, nr. 6, iun. 1967, p. 60—63.

Procedee pentru obţinerea termică a magneziului. În prezent, o mare parte a magneziului metalic se obţine prin procedeul silicotermic din magnezită sau dolomită, conform reacţiilor:

$$4MgO + Si = 2Mg + Mg_2SiO_4$$
$$2MgO + 2CaO + Si = 2Mg + Ca_2SiO_4$$

Sînt descrise tehnologia procedeului silicotermic, precum şi cîteva tehnologii noi, elaborate recent (procedeele Magnetherm, Knapsack-Criesheim A. G., VAW) indicîndu-se schemele de principiu ale instalaţiilor respective.

Weiss, P., Erzmetall, 20, nr. 6, iun. 1967, p. 249—254.

Aliaje pe bază de plumb utilizate drept anozi pentru obţinerea electrolitică a zincului. În procesul de obţinere electrolitică a zincului din soluţiile de sulfaţi s-au folosit drept anozi plăci turnate din aliajele: PbAg, PbAgAs, PbAgSn, PbAgSnCo şi PbAgTl. Stabilitatea cea mai ridicată la coroziune au avut-o aliajele de compoziţia: 97,18% Pb, 1,78% Tl, 1,04% Ag, precum şi 97,69% Pb, 1,78% Tl, 0,53% Ag. Folosirea drept anozi a acestor aliaje asigură obţinerea unui zinc electrolitic de înaltă puritate.

Krupkowa, D., Czerniak, R. şi Lach, E., Rudy Metale Nieżelazne, 12, iun. 1967, p. 296—301.

SUBSTANŢE PURE—SEMICONDUCTOARE

Obţinerea germaniului de înaltă puritate prin reducerea tetraclorurii de germaniu cu hidrogen. Se descriu tehnologia şi aparatura folosite la scară de laborator pentru obţinerea germaniului de înaltă puritate, prin reducerea $GeCl_4$ cu hidrogen. Efectuînd reacţia la temperatura de 900°C, la un raport molar $H_2/GeCl_4 = 140/l$, la o viteză de alimentare cu $GeCl_4$ de 30 g/h şi la un diametru interior al tubului pentru depunerea germaniului metalic de 18 mm, s-a obţinut o viteză de depunere de 7,6 g/h. Rezistivitatea germaniului obţinut era de 30 Ω cm, iar randamentul total al procesului de 89 — 90%.

Gluchowska, H. şi Hoffmann, H., Przemysl Chem., 46, nr. 6, iun. 1967, p. 334—335.

Obţinerea tribromurii de hafniu pure. Prin încălzirea într-o bombă sferică, la 470°C şi circa 60 atm, a pulberii fine de aluminiu cu exces de tetrabromură de hafniu, s-a sintetizat tribromura de hafniu de înaltă puritate. Noul compus se prezintă sub forma unor cristale fine de culoare neagră-albastră şi este stabil numai în atmosferă perfect uscată şi lipsită de oxigen.

Schläfer, H. L. şi Wille, H.-W., Z. Anorg. Allg. Chem., 351, nr. 5—6, iun. 1967, p. 279—285.

ELECTROCHIMIE

Încercări de laborator pe o celulă de combustibil amalgam-oxigen în vederea economisirii de energie la electroliza unei cloruri alcaline. Prin folosirea energiei de descompunere a amalgamului de sodiu rezultat ca produs intermediar la electroliza clorurii de sodiu se poate economisi o parte din energia folosită în proces. În acest scop se folosesc catozi de H_2 şi O_2 ce pot fi supuşi unei supratensiuni. Pe un model de celulă Na (Hg)-O_2 de laborator au fost efectuate încercări la temperaturi pînă la 50°C, concentraţie de hidroxid pînă la 25% şi concentraţie de amalgam pînă la 0,6%. S-a constatat că la 100 mA/cm², în soluţie de 25% NaOH, la 50°C, rezultă 1,45 V, ceea ce corespunde unei recuperări de energie de circa 30%. Recuperarea energiei scade cu creşterea densităţii de curent, adică cu micşorarea suprafeţei de electrod.
Sînt discutate unele probleme electrochimice, tehnologice şi economice referitoare la această celulă de combustibil.

Gäbler, E. şi Schwabe, K., Chem. Tech. (Berlin), 19, nr. 7, iul. 1967, p. 421—424.

Obţinerea electrolitică a clorului şi hidrogenului din acid clorhidric. Dată fiind creşterea continuă pe plan mondial a cantităţilor de acid clorhidric rezidual, a devenit de mare actualitate problema valorificării acidului clorhidric. A fost studiată electroliza soluţiilor concentrate de HCl într-o celulă de laborator cu diafragmă, la densităţi de curent anodice cuprinse între 500 şi 2 500 A/m². Creşterea densităţii de curent în limitele de mai sus, este însoţită de creşterea randamentului de curent pentru clor (de la 94,6 la 98,3%), dar şi de creşterea consumului de energie. Concentraţia HCl în soluţia de electroliză se recomandă să fie de 150—350 g/l. Produsele electrolizei prezintă o puritate ridicată (98,7% Cl_2 şi 99,9% H_2).

Blasiak, E., Dylewska, J. şi Malachowski, A., Przemysl Chem., 46, nr. 6, iun. 1967, p. 325—328.

Obţinerea electrolitică a aliajelor din sistemul argint-zinc sub formă de pulberi metalice cu grad înalt de dispersie. Folosind drept electrolit soluţia: Na [Ag $(CN)_2$] 0,1 n; Na_2ZnO_2 0,5 n; NaOH 1,5—1,8 n, la densităţi de curent de 5—100 A/dm² şi în intervalul de temperaturi de 20—50°C, au fost obţinute depuneri pulverulente cu un grad de dispersie ridicat a aliajelor de Ag-Zn. La un randament de curent de circa 80%, aliajul conţine 65—70% Zn. Pulberea obţinută este caracterizată printr-o mare activitate chimică.

Przyluski, J. şi Bieliński, J., Rudy Metale Nieżelazne,, 12 nr. 6, iun. 1967, p. 301—305.

Procedee electrochimice organice. Se descriu procedeele electrochimice aplicate în ultimii ani în domeniul chimiei organice pe scară industrială şi în mod special oxidările şi reducerile electrolitice. La o serie de produse se analizează procedeele electrochimice în comparaţie cu cele chimice, detaliile constructive ale celulelor folosite, materialele de construcţie, precum şi domeniile de perspectivă către care se orientează, pe baza rezultatelor obţinute, cercetările privind utilizarea electrochimiei în sinteza organică.

Mantell, Ch., Chem. Eng., 74, nr. 12, iunie 1967, p. 128—135.

RADIOCHIMIE

Utilizarea izotopilor radioactivi în industria aluminiului. I. Determinarea randamentului de curent în celule de electroliză. Folosind izotopul radioactiv al aurului Au-198, cu un timp de înjumătățire relativ scurt (2,69 zile) și radiația produsă de acesta (E_{max} = 0,4 MeV), s-au putut determina cu un grad de precizie ridicat, randamentele de curent în electroliza aluminiului, scoțîndu-se probe mici de metal din diferite puncte ale celulei și determinîndu-se activitatea acestora cu un contor de scintilație.

Winkhaus, G., Erzmetall, **20**, nr. 6, iun. 1967, p. 245–249.

Izomerizarea acidului ortanilic la acid sulfanilic în prezența acidului sulfuric ^{-35}S. Folosind ca mediu acidul sulfuric ^{-35}S la 150°C, se arată că formarea acidului sulfanilic din acid ortanilic nemarcat este un proces intermolecular; acidul sulfanilic izolat chiar din faza inițială a reacției de izomerizare are o activitate pînă la 97% din valoarea sa maximă. Reacția implică o desulfonare urmată de resulfonare în poziția para. În același mod se arată că are loc o reacție de schimb (prin hidroliză la sulfatul de anilină și resulfonare) a acidului sulfanilic cu acidul sulfuric ^{-35}S; acidul ortanilic incorporează circa 13% ^{-35}S printr-un mecanism încă neclarificat.

Scott, F. L. și Spillane, W. J., Tetrahedron Letters, nr. **28**, iul. 1967, p. 2 707–2 711.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Posibilități de mărire a randamentului de extragere a fluorului în industria superfosfatului. S-a cercetat influența unor adaosuri superficial active (Slovasol 0,100%, Neokal, Dubaryl V., leșie bisulfitică Dubarol NE) asupra gradului de trecere a P_2O_5 în formă solubilă, a degajării fluorului și a calității superfosfatului rezultat în urma atacului unei serii de apatite (din Maroc, Iordania, Tunis și Kola). Cele mai bune rezultate tehnologice s-au obținut folosind un adaos de 1% Slovasol; din punct de vedere economic s-a dovedit însă mai avantajoasă folosirea leșiei bisulfitice, care asigură în același timp un grad de conversie în P_2O_5 solubil pînă la aproape 98%.

Hollănder, E., Chem. Průmysl, **17(42)**, nr. 6, iun. 1967, p. 304–306.

Variația metabolismului azotului la plantele cu rădăcini dezvoltate în soluri cu azot insuficient. Pe cale experimentală s-a constatat că pentru absorbția azotului din soluția nutritivă și acumularea acestuia în plantele de porumb, condițiile optime au fost la un conținut în soluție de 160 mg/l NH_4NO_3. Lipsa azotului din soluțiile nutritive duce la reducerea foarte mare de azot din corpul aerian al plantelor, intensificîndu-se reutilizarea azotului în special din rădăcini. Capacitatea de reutilizare a azotului din rădăcini diferă după vîrsta plantelor, această capacitate scăzînd o dată cu creșterea vîrstei acestora. În concluzie, lipsa de azot în soluția nutritivă duce la activarea folosirii azotului din rădăcini.

Danilova, N. S., Agrohim. **4**, nr. 6, iun. 1967, p. 36–44.

Importanța aplicării microelementelor la culturile de cînepă pe soluri turbo-humice. Aplicarea microelementelor pe solurile turbo-humice a avut un efect favorabil asupra recoltelor de fibre și semințe de cînepă obținute de pe soluri turbo-humice. Acțiunea cea mai eficientă a avut-o aplicarea cuprului și a amestecului de microelemente (bor, cupru și mangan). Fritul complex în stare greu solubilă vitrificată a dat rezultate bune în culturile de cînepă atît în anul cînd a fost aplicat, cît și în anul următor. Față de efectul său îndelungat, fritul complex se poate aplica o dată la patru-cinci ani. Acest îngrășămînt a avut următoarea compoziție: cupru 2,5, bor 4,1, mangan 6,9, zinc 5,0 și molibden 0,2%.

Ghetmanov, P. I., Him. v. Selsk, Hoz., **5**, nr. 6, iun. 1967, p. 12–13.

Aplicarea ureei la solurile dernopodzolice ușoare. Au fost făcute încercări comparative de aplicare a ureei pe un sol derno-podzolic ușor cultivat cu cartofi, sfeclă de zahăr și cereale, rezultatele comparîndu-se cu aplicarea azotatului de amoniu pe un fond îngrășat cu PK. Plusul de recoltă realizat prin îngrășarea cu uree a fost aproximativ egal cu cel obținut prin aplicarea azotatului de amoniu. În cazul culturilor de sfeclă și cartofi, sporul a fost chiar mai ridicat. Cele mai bune rezultate au fost obținute aplicîndu-se ureea prin îngroparea ei în pămîntul arat. Rezultatele au fost verificate în cursul mai multor ani.

Petrova, L. K. A. Him. v. Selsk. Hoz., **5**, nr. 6, iun. 1967, p. 9–10.

Progrese și situația îngrășămintelor lichide

Smith, M. A., Com. Fertilizer, **114**, nr. 4, apr. 1967, p. 25.

Cercetări privind utilizarea îngrășămintelor la păduri

Malac, F. B., Com. Fertilizer, **114**, nr. 5, mai 1967, p. 24–27, 29.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza și proprietățile acizilor aminodicarboxilici superiori. În ultimii ani s-au identificat în natură și homologii acidului glutamic, în special acidul α-aminosuperiori α-aminopimelic. Pe considerentul că și homologii adipic și au un rol în procesele biologice, s-a efectuat un studiu detaliat asupra existenței, posibilităților de sinteză și proprietăților acestor compuși, în special a acizilor β, γ amino-, P-amino-, și ε-aminodicarboxilici.
De asemenea ținînd seamă de interesul pe care îl prezintă acizii αα′-diaminocarboxilici, — acidul αα′-diaminopimelic fiind izolat în ultimii ani din substanțe biologice, — se descriu sintezele și proprietățile tuturor derivaților monoaminici și αα′-diaminici, proveniți de la acidul adipic pînă la acidul brasilic.

Manfred, A., Z. Chem., **7**, nr. 6, iunie 1967, p. 216–222.

Prepararea acidului DL-aspartic. Se descrie o metodă de preparare a acidului DL-aspartic pornind de la fumarat sau maleat de amoniu și clorură de amoniu. Separarea acidului aspartic rezultat se poate face fie prin precipitare ca sare de cupru, fie prin precipitare cu etanol la punctul izoelectric. Produsele secundare rezultate ca acidul fumaric și acidul iminodisuccinic rămîn în soluție și sînt recirculate în șarjele următoare. Prin această reciclare randamentul în acid DL-aspartic brut crește de la 42 la 79%. După 14 reciclări ale soluțiilor reziduale nu s-au observat produse de degradare. Purificarea acidului aspartic brut se face printr-o singură recristalizare din apă. Soluțiile mame sînt recirculate.

Donald, Y., Chem. Ind. (London) nr. 29, 22 iulie 1967, p. 1 251.

Cu privire la sinteza formiatului de metil. Sînt discutate rezultatele cercetărilor cu privire la catalizatorul și cinetica sintezei concomitente de metanol și formiat de metil pe baza unui catalizator Cu-ZnO-Al_2O_3 cu conținut de alcalii. Cu ajutorul unor relații termodinamice se stabilește o relație pentru constanta de echilibru pentru formarea formiatului de metil din oxid de carbon și hidrogen. Cu ajutorul acestei relații sînt calculate apoi conversiile în funcție de temperatură (200–440°C), presiune (50–300 ata) și raport molar CO:H_2 (1:1 și 1:2,5).

Kotowski, W., Chem. Tech. (Berlin), **19**, nr. 7, iul. 1967, p. 418–420,

Metodă simplă de preparare a acetilacetonaților

Stöckelmann, G., Kettrup, A., Specker, H., Angew. Chem. Internat Edit. **6**, nr. 6, iun. 1967, p. 569.

Obținerea N-metilciclohexilaminei și a altor amine secundare

Cassebaum, H., J. Prakt Chem. [4], **35**, nr. 3–4, mai 1967, p. 131–135.

Oxidarea ciclopentanului în fază de vapori. Se descriu rezultatele cercetărilor de laborator privind oxidarea ciclopentanului la temperatura de 450°C cu un raport molar C_5H_{10}/O_2 de 14. În aceste condiții peste 99% din cantitatea de oxigen introdusă a fost consumată. Din analiza produselor de oxidare rezultă că s-au format 12 compuși, din care 1,2-epoxiciclopentanul, 3-ciclopentenona și 3-alilciclopentena

împreună constituie 95% din produsele de oxidare. Se analizează mecanismele de reacţie posibile în acest proces.

Guedj, R. şi Jullien, J., Bull. Soc. Chim. France, nr. 7, p. 2 267–2 271.

Studii asupra reducerii ciclohexanonoximei

Sugden, I. K., Chem. Ind. (London), nr. 28, 15 iul. 1967, p. 1 224–1 225.

Reducerea cu diimidă a aldehidelor aromatice. Diimida N_2H_2 generată prin descompunerea azodicarboxilatului de potasiu reduce la temperatura camerei aldehidele aromatice (benzaldehida şi derivaţii *p*-metoxi, *o*- sau *p*-clor-, *m*- sau *p*-metilsubstituiţi) cu 60–85% randament. La reducerea *p*-nitrobenzaldehidei, randamentul în alcool *p*-nitrobenzilic este sub 5%.

Curry, D. C., Uff, B. C. şi Ward, N. D., J. Chem. Soc., *C*, nr. 12, iun. 1967, p. 1 120–1 125.

Studii în seria piridinelor. XIX. Reducerea 1-metil-2-piridonelor cu hidrură de litiu-aluminiu. Reducerea 1-metil-2-piridonei la tetrahidropiridine se poate efectua după mai multe căi. Astfel prin adiţie de baze volatile la 1,6-dimetil-2-piridonă şi reducerea cu hidrură de litiu-aluminiu a produselor rezultate se formează un amestec de 1,6-dimetil-3,6-dihidro-2-piridonă şi 1,6-dimetil-5,6-dihidro-2-piridonă. O reducere analoagă a 1,6-dimetil-3,4-dihidro-2-piridonei duce la obţinerea **1,2**-dimetil-**2**-piperidinei. Reducerea 1,3-dimetil-2-piridonei cu hidrură de litiu-aluminiu, urmată de descompunerea cu oxid de deuteriu a amestecului de reacţie conduce la formarea ca produs principal, a 1,5-dimetil-5-deutero-3-piperidinei. Structura acestui compus a fost stabilită cu ajutorul spectroscopiei de rezonanţă magnetică.

Holik, M. şi Ferles, M., Collection Czech. Chem. Commun., 32, nr. 6, iun. 1967, p. 2 288–2 294.

Suboxidul de carbon în sinteza organică. Se descriu relaţiile suboxidului de carbon, obţinut cu randamente satisfăcătoare din clorură de malonil sau din anhidrida acidului diacetiltartric. Reacţiile cu compuşii hidroxilici (apă, alcooli) sau sulfhidrilici duce la derivaţii corespunzători ai acidului malonic sau ditiomalonic. Cu aminele primare se formează diamidele malonice disubstituite. Se obţin compuşii ciclici prin reacţia cu derivaţi de hidrazină (dioxopirazolidina), amide şi tioamide, amidine (derivaţi de pirimidină).
Se mai descriu reacţiile cu bazele Schiff, cu compuşii carbonilici, etc.

Daşkevici, L. B. şi Beilin, V. G., Usp. Him., 36, nr. 6, iun. 1967, p. 947–964.

Progresele sintezei aminoacizilor esenţiali. Se descriu metodele generale de obţinere ale unor aminoacizi, precum şi cele specifice elaborate pentru fenilalanină, valină, leucină, izoleucină, treonină, lizină, triptofan şi metionină.

Safonova, E. N. şi Belikov, V. M., Usp. Him., 36, nr. 6, iun. 1967, p. 913–946.

Hexametil (-benzen Dewar) (Hexametilbiciclo [2.3.0] hexa-2,5-diena). Benzenii Dewar (derivaţi ai biciclo [2.2.0]-hexa-2,5-dienei) pot fi sintetizaţi prin fotoizomerizarea derivaţilor benzenici, degradarea anhidridei biciclo [2.2.0] hex-5-en-2,3-dicarboxilice, adiţia de ciclobutadienă „in situ" la anhidridă dihalogenomaleică sau la acetilene sau biciclotrimerizarea acetilenelor. Prin biciclotrimerizarea 2-butinei la 35–40°C în clorură de metilen cu 5% clorură de aluminiu se prepară cu 60–70% randament hexametil (benzenul Dewar) ale cărui reacţii sînt descrise pe larg: izomerizarea de valenţă, hidrogenarea, oxidarea, reacţiile cu compuşii cu H acidic, reacţii de eliminare şi substituţie, cu dienofile, etc.

Schäfer, W. şi Hellmann, H., Angew. Chem., Internat Edit., 6, nr. 6, iun. 1967, p. 518–525.

Adiţia — ciclizarea vinildiazometanului cu compuşi nesaturaţi.

Tabushi, I., Takagi, K., Okano, M. şi Oda, R., Tetrahedron, 23, nr. 6, iun. 1967, p. 2 621–2 632.

Introducerea funcţiei α-acide în cetone hexaciclice nesaturate

Legler, G. şi Quiring, R., Tetrahedron, 23, nr. 6, iun. 1967, p. 2 683–2 692.

Separarea *o*- şi *p*-clornitrobenzenului prin extracţie cu dizolvant. II. Se dau diagramele de fază pentru *o*- şi *p*-clornitrobenzen în metanol anhidru şi soluţii apoase 90% de metanol, etanol şi propanol. Se arată posibilitatea separării a 75% din izomerul para prin licuaţie cu metanol 90% din amestecul conţinînd raportul *o*:*p* de 3:7. Restul se poate separa pe căile clasice de distilare (cu consum mare de energie) sau cristalizare fracţionată (cu consum redus de energie dar operaţii numeroase).

Hanson, C., Patel, A. N. şi Chang-Kakoti, D. K., J. Appl. Chem., 17, nr. 6, iun. 1967, p. 169–170.

Structura cristalină a trimetilaluminiului. Prin metoda difracţiei cu raze X s-a determinat structura tridimensională a unui monocristal de trimetilaluminiu la temperatura de −50°C. S-a stabilit poziţia exactă a atomilor de hidrogen, carbon şi aluminiu şi structura cristalină a compusului, alcătuită din molecule de $Al_2(CH_3)_6$ cu punţi simetrice Al-C-Al. Distanţa Al-Al determinată este de 2 600 ± 0,004. Å. Unghiul legăturii Al-C-Al este de 74,4 ± 0,4°. Distanţa Al-C în punte este 2,14 ± 0,01 Å, iar distanţa Al-C nelegată în punte este de 1,97 ± 0,01Å.

Vranka, R. G. şi Amma, E. L., J. Am. Chem. Soc., 89, nr. 13, 21 iunie 1967, p. 3 121–3 126.

Alcoxizii şi ariloxizii organometalici. Această grupă importantă de compuşi organometalici este utilizată în sistemele catalitice pentru reacţiile organice, care includ esterificarea, condensarea, izomerizarea şi în special, polimerizarea. Se examinează importanţa industrială a compuşilor organometalici derivaţi din alcooli, indicîndu-se metode de preparare pentru fiecare grup de metale (grupa Li, Na, K; grupa Cu, Ca, Ba; grupa Al; grupa Ti; grupa Ge, Sn, Pb; grupa As, An, Bi; grupa Va, Cr, Mo; grupa Se, Mn; grupa Fe, Co, Ni, Pt).

Harwood, J., Chem. Process Eng., 48, 6 iun. 1967, p. 100–102.

Esterificarea trimetilolpropanului cu acizi graşi. La esterificarea trimetilolpropanului cu acizi graşi sulfatul acid de sodiu în proporţie de 3–5% reduce mult durata procesului în comparaţie cu alţi catalizatori care se utilizează în mod obişnuit. Sulfatul acid de sodiu simplifică tratarea la care este supus produsul esterificat şi duce la o mărire a randamentului de ester. Încercările au arătat, că varierea temperaturii procesului în limitele 110–160°C nu are influenţă asupra duratei reacţiei. Din această cauză, esterificarea poate fi efectuată la 110–120°C cu un randament de peste 90% ester. În prezenţa acidului sulfuric şi la temperaturi între 110 şi 160°C, durata procesului se reduce de la 60 la 1 oră, însă randamentul de ester se reduce în mod simţitor.

Iţikson, T. M., Milovidova, N. V. şi Rapaport, I. B. Him. Tehnol. Topliv. Masel, 12, nr. 6, iun. 1967, p. 14–16.

Influenţa tiofenului asupra procesului de alchilare a benzenului cu propenă în prezenţa clorurii de aluminiu. Prezenţa impurităţilor sub formă de tiofen în benzen duce la reducerea activităţii catalizatorului clorură de aluminiu în reacţia de alchilare a benzenului cu propenă. În acest caz se reduce randamentul de propilbenzen şi se măreşte randamentul de reziduu greu constituit din răşini. Influenţa tiofenului este datorită parţial acţiunii H_2S rezultat prin reacţia dintre tiofen şi clorură de aluminiu. H_2S reduce selectivitatea $AlCl_3$, iar cea mai mare parte din propenă se consumă pentru reacţii secundare. Reziduul greu format prin prezenţa impurităţilor menţionate dezactivează complexul format cu $AlCl_3$.

Ravdin, V. G. şi Dorogocinskii, A. Z., Neftepererab. Neftehim. nr. 6, 1967, p. 13–16.

PETROCHIMIE

Influenţa compoziţiei fracţionale a parafinei asupra compoziţiei şi calităţii acizilor graşi. Au fost efectuate studii experimentale pentru determinarea influenţei compoziţiei parafinelor asupra randamentului şi compoziţiei acizilor graşi obţinuţi prin oxidarea primelor. S-a constatat că prin oxidarea unor parafine cu limite de fierbere 300–400, 365–435 şi 365–465°C, randamentul de acizi C_{10}–C_{20} faţă de amestecul total de acizi este, respectiv, 73,5; 63,7 şi 59,2%, iar randamentul de reziduu în cazanul de oxidare, respectiv,

5,5; 16,2 şi 24,7%. Numărul mediu de atomi de carbon în molecula de acizi graşi este de aproximativ de două ori mai redus decît numărul mediu de atomi de carbon în moleculele de parafine luate pentru oxidare. La oxidarea amestecurilor de parafine solide şi lichide luate în raportul 7 : 3, randamentul de reziduu a fost de două ori mai redus faţă de cel obţinut din parafinc solide cu punct de topire 52—54°C.

Percenko, A. A., Marcenko, M. A., Uzunkoian, P. N., Ievlev, V. K. şi Korobeinik, R. N., Him. Tehnol. Topliv Masel, **12**, nr. 6, iun. 1967, p. 28—30.

Sinteza unor noi compuşi cuaternari de amoniu pe baza de materii prime petroliere

Namazov, I. I., Gadjiev, R. K., Mamedov, F. N. şi Halilov, R. S., Azerb. Neft. Hoz., **46**, nr. 4, 1967, p. 38.

COLORANŢI

Coloranţi azoici heterociclici. L. Coloranţi azoici conţinînd nucleul benztriazolic. Se descrie obţinerea unor coloranţi de dispersie obţinuţi din derivaţi de benztriazol (4-amino-, 1-metil-4-amino-, 5-amino-, 1-metil-5-amino, 2-metil-4-amino-2-metil-5-amino-, 5-hidroxi) cu 2-naftol, dimetilanilină, p-amino-azobenzen, etc. De asemenea au fost preparaţi coloranţi acizi monoazoici din aceiaşi intermediari, precum şi coloranţi direcţi din benzidină sau acid benzilindicarboxilic şi 5-hidroxibenztriazol. Sînt indicate proprietăţile tinctoriale ale coloranţilor obţinuţi.

Kamel, M., Sherif, S. şi Kamel, M. M., J. Prakt. Chem [4], **35**, nr. 3—4, mai 1967, p. 122—130.

Descoperiri recente în industria de pigmenţi organici. Se discută pe scurt cele trei tipuri de pigmenţi fabricaţi în prezent, şi anume: pigmenţii azo proveniţi din azoderivate ce conţin grupe acetoacetaril, pirazolonă şi naftol, pigmenţi de cadă antrachinonici, tioindigo şi pigmenţi ftalocianici. Cererea mare de pigmenţi cu un grad mare de acoperire a condus la descoperirea unor clase noi de pigmenţi organici de tipul chinacridone, dioxazine, perilenperinone, fluorului, pirocoline şi izoindolinone. Se prezintă modul de fabricare a produselor respective, precum şi proprietăţile acestor pigmenţi, în special culorile rezultate şi intensitatea acestora.

Shah, V. N., J. Soc. Dyers Colourists, **83**, nr. 6, iun. 1967, p. 220—225.

Posibilităţi privind tratarea textilelor imprimate cu vapori la temperatură ridicată. Descoperirile recente în domeniul vopsitoriei au pus problema reconsiderării metodelor de fixare a coloranţilor, legate mai ales de dezvoltarea folosirii fibrelor sintetice, a noilor coloranţi şi a creşterii productivităţii muncii. S-a pus la punct o metodă de fixarea colorantului cu abur supraîncălzit, care permite vopsirea fibrelor sintetice, de exemplu de triacetat sau de terilenă, în timp de 30—60 secunde la 180—210°C cu coloranţi de dispersie. Se face comparaţie între această metodă şi metoda Procion de vopsire a fibrelor de celuloză cu coloranţi reactivi. Sînt prezentate avantajele tehnice şi economice ale fiecărui procedeu.

Lockett, P. A., J. Soc. Dyers Colourists, **83**, nr. 6, iun. 1967, p. 213—220.

LACURI ŞI VOPSELE

Posibilităţi pentru caracterizarea peliculelor de lacuri din condensate fenol-formaldehidice cu ajutorul spectroscopiei IR. În vederea urmăririi influenţei condiţiilor de condensare a răşinilor fenol-formaldehidice de tip rezol asupra proprietăţilor peliculelor de lacuri din asemenea condensate au fost preparate în diferite condiţii o serie de asemenea răşini, modificările survenite fiind apoi studiate cu ajutorul spectrelor IR. Răşinile model au fost preparate din amestecuri de fenol şi xilenol tehnic (alcătuit din 50% xilenoli izomeri şi 50% alchilfenoli şi crezoli) şi soluţii de 40% formaldehidă. După spectrele IR s-a urmărit influenţa temperaturii de ardere, a *p*H-ului, a raportului fenol/xilenol, a cantităţii de formaldehidă a duratei de condensare etc.

Fink, H., Plaste Kautschuk, **14**, nr. 7, iul. 1962, p. 509—511.

Determinarea repartiţiei granulometrice a pigmenţilor şi extinderilor cu ajutorul metodelor de sedimentare. I.

Procházka, O., Plaste Kautschuk, **14**, nr. 7, iul. 1967, p. 512—514.

MEDICAMENTE

Un nou antibiotic cu activitate antitumorală: rubidomicina (13057 R.P.). I. Preparare şi proprietăţi. Din culturile de *Streptomyces coeruleorubidus* a fost izolat un antibiotic, denumit rubidomicină, cu importante proprietăţi citostatice. Este o substanţă bazică, colorată în roşu-portocaliu, aparţinînd grupei antraciclinelor. Baza a fost izolată sub forma clorhidratului, o substanţă deosebit de stabilă. Sînt indicate principalele caracteristici ale bazei şi ale clorhidratului.

Despois, R., Dubost, M., Mancy, D., Maral, R., Ninet, L., Piunert, S., Preud'homme, J., Charpantie, Y., Belloc A., Chezelles, N. de, Lunel, J. şi Renaut, J., Arzneimittel-Forsch., **17**, nr. 8, aug. 1967, p. 934—939.

Relaţii între proprietăţile fizico-chimice, reactivitatea chimică şi activitatea de anestezie local la cîţiva omologi ai procainei. XX. Modificarea grupelor *N*-alchil şi alchilen. Au fost sintetizate serii omologe de esteri *N*-dialchilaminoetilici şi *N*-dietilaminoalchilenici ai acidului 4-aminobenzoic, cărora li s-a determinat unele proprietăţi fizico-chimice importante ca: *p*H-ul la tulburenţă, bazicitate, solubilitatea în apă a bazelor, difuzivitatea, coeficientul de distribuţie, activitatea superficială, adsorbţia etc. S-a constatat că creşterea activităţii de anestezic local poate fi atribuită solubilităţii în apă, coeficientului de reparaţie şi activităţii superficiale ale acestor substanţe. Diferenţele de activitate par să fie datorite forţelor de legături hidrofobe pe care le pot manifesta grupele alchil şi alchilen.

Buchi, J., Perlia, X. li Studach, S. P., Arzneimittel-Forsch., **17**, nr. 8, aug. 1967, p. 4 012—1 021.

Grupa cefalosporinei C. Se analizează structura, proprietăţile fizice, chimice şi biologice ale cefalosporinei C, precum şi reacţiile caracteristice ale acestui compus în comparaţie cu penicilina N. Se descriu metodele de obţinere ale acidului 7-aminocefalosporanic, precum şi a cefalotinei (7-(2-tionil)acetamido-3-(1-piridilmetil)-3-cefem-4-carboxilat-betaină) şi a cefaloridinei, care este derivatul de piridiminbetaină al cefalotinei. Aceste două produse şi-au găsit interesante aplicaţii chimice datorită în principal rezistenţei acestora la penicilinază. În încheiere sînt descrise metodele de sinteză totală a cefalosporinelor şi relaţia dintre proprietăţile biologice ale acestui grup de antibiotice şi structura lor chimică.

Abraham, E. P., Quart. Rev. (London), **21**, nr. 2, 1967, p. 231—248.

Chimia vitaminei E. Stereochimia 8-tocotrienolului, a 8-plasmocromanolului şi a 8-plasmocromenolului naturali. Se stabileşte stereochimia γ -tocotrienolului extras din latexul arborelui de cauciuc, a 8-plasmocromanolului extras din frunzele acestui arbore, precum şi a 8-plasmocromenolului extras din tutun. Configuraţiile catenelor laterale nesaturate s-au determinat prin compararea spectrelor de masă şi a cromatogramelor cu cele ale compuşilor sintetici care au fost preparaţi pornind de la 2,3′-dimetilhidrochinonă, de la plasmochinonă şi de la geranillinalol. Configuraţia 2R a 8-tocotrienolului şi a 8-plasmocromanolului a fost stabilită cu ajutorul sintezei (2R,4′ RS,8′RS)-α-tocoferolului pornind de la dipropilamină şi formaldehidă.

Mayer, M., Metzger, J. şi Isler, O., Helv. Chim. Acta, **50**, nr. 5, iulie 1967, p. 1 376—1 393.

N-Aminoderivaţi ai uracilului. V. Se descrie obţinerea 3-dialchilamino-4-amino-5-alchiluracililor prin condensarea semicarbazidelor 1,1-disubstituite cu metil- sau etil-cianacetat de etil, a acizilor *N*-dialchilaminobarbiturici 5-alchilsubstituiţi din semicarbazide şi ester metil- sau etilmalonic şi a acizilor *N*-dialchilaminouracilcarbonici din semicarbazide 1,1-disubstituite şi ester etoximetilenmalonic. Se indică proprietăţile substanţelor obţinute.

Kazmirowski, H. G., Dietz, G. şi Carstens, E., J. Prakt. Chem. [4], **35**, nr. 3—4, mai 1967, p. 136—141.

SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

Influența ierbicidelor asupra gradului de îmburuienire a culturilor de sfeclă de zahăr irigate. Încercările efectuate în culturi de sfeclă de zahăr irigate au arătat că cea mai eficientă în combaterea buruienilor anuale bi- și monocotiledonate este difenilamida, iar împotriva buruienilor graminee este Murbetolul. Alte ierbicide, cum sînt alipurul și Tilamul, au dat rezultate slabe împotriva buruienilor menționate. Cel mai eficient mod de aplicare al ierbicidelor menționate a fost la lucrarea solului cu cultivatorul la o adîncime de 10—12 cm, înainte de semănare. Aplicarea superficială nu a dat rezultate mai bune chiar în cazul unor precipitații reduse.

Smirnov, B. M. și Demidenko, E. Z. Him. v. Selsk. Hoz. Proz., 5, nr. 6, iun. 1967, p. 35—38.

Sinteza și acțiunea ierbicidă a compușilor cu inel mic. S-au preparat și studiat din punct de vedere a activității ierbicide peste 130 compuși de tip ciclo-alifatocarboxiamide, prezentîndu-se metodele de preparare a diverselor grupe din această clasă. S-a stabilit că în general ciclopropancarboxiamidele au o acțiune fitotoxică mult mai mare decît omologii cu inel mare. Dintre produsele studiate, unul singur, și anume *N*-3,4-diclorfenilciclopropancarboxamida (cypromid), a fost încercat cu succes și introdus la scară industrială ca ierbicid selectiv pentru porumb.

Hopkins, R. T., Neighbors, P. R. și Phillips, V. L., J. Agr. Food. Chem., 15, nr. 3, mai—iun. 1967, p. 501—503.

Metodele de studiere a efectelor ierbicidelor asupra reacției lui Hill

Gagarina, M. I., Agrohim, 4, nr. 6, iun. 1967, p. 95—100.

Azobenzencarbamații ca insecticide. Se descrie metoda de preparare a o serie de fenilcarbamați cu grupa azo în poziția para, a căror compoziție teoretică a fost verificată prin analize în infraroșu, stabilindu-se benzile de absorbție caracteristice fiecărei grupe.

Pentru o serie de produse s-a studiat acțiunea insecticidă pe gîndacul verde mexican și pe gîndacul sîrmă, determinîndu-se rolul pe care îl are fiecare grupă asupra enzimelor din organismul insectelor.

Kaeding, W. W. și Kenaga, E. E., J. Agr. Food. Chem., 15, nr. 3, mai—iun. 1967, p. 512—516.

Efectul biologic al pesticidelor

Hayes, J. W., Agr. Chem., 22, nr. 6, iun. 1967, p. 47—48.

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Despre reacțiile derivaților de alchil-aluminiu. VIII. Prepararea cetonelor alifatice plecînd de la clorura acidului monocarboxilic și derivații de alchilaluminiu. Din reacția între clorura acidului monocarboxilic cu derivați de alchilaluminiu rezultă cetone alifatice cu grupe carbonili substituite în diferite poziții, în funcție de lanțul hidrocarburii celor doi compuși.

Cercetările privind modul cum reacționează biclorura de alchil-alumniu, clorura de dialchilaluminiu și compuși de trialchil-aluminiu au dus la o metodă care utilizează grupa alchil a compușilor de aluminiu pentru obținerea cetonelor, cu un randament de 70—80%. Cetonele, care pot fi ușor reduse la alcooli secundari, au devenit astfel materii prime ușor accesibile pentru obținerea unor agenți activi de suprafață de acest tip.

Rein Heczel, H. și Haage, K., Teniside, 4, nr. 6, iun. 1967, p. 167—172.

Rolul asociației grupelor nepolare la adsorpția detergenților ionici pe suprafața oxizilor. Este analizată influența exercitată de către energia de asociere a grupelor nepolare a detergenților ionici asupra energiei de adsorbție a suprafeței oxizilor minerali. Izotermele de adsorbție obținute prin măsurători cu diferite cloruri de *n*-alchilamoniu asupra cuarțului nu indică existența unei concentrații semimicelară.

Energia de asociere calculată, pe baza izotermelor de adsorbție arată că gradul de asociere scade o dată cu creșterea lungimii lanțului moleculelor detergentului ionic, pentru același grad de acoperire superficială.

Schubert, H. și Baldauf, H., Tenside, 4, nr. 6, iun. 1967, p. 172—176.

Informații economice

În R. P. Bulgaria la Burgas, a început construirea unei fabrici de oxid de etilenă cu o capacitate de 10 000 t/an și alta de etilenglicol cu o capacitate de 8 900 t/an. Ambele fabrici vor intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1967 și fac parte dintr-un mare combinat petrochimic care va cuprinde și o rafinărie de petrol, o fabrică de etilenă, propilenă, benzen, fenol, polietilenă și în perspectivă o uzină de cauciuc sintetic.

★

În R. P. Ungară, pentru cincinalul 1966—1970, investițiile în industria chimică se ridică la 33 000 mil. forinți, ceea ce reprezintă o dublare a sumei prevăzute pentru cincinalul precedent. Eforturile sînt îndreptate în mod special spre dezvoltarea fabricării materialelor plastice, fibrelor sintetice și îngrășămintelor chimice. Astfel, producția de materiale plastice care a fost în anul 1965 de 19 000 t, va crește în 1970 la 96 000 t, producția de îngrășăminte se va dubla, iar aceea a fibrelor va ajunge de la 6 600 la 23 600 t.

În anul 1966, producția industriei chimice ungare a crescut cu 9,3% în raport cu anul 1965, iar pe ansamblul industriei, creșterea medie a fost de la 4 la 6%.

★

În Republica Federală a Germaniei a început construirea unui important complex petrochimic la Burghausen — Bavaria de către firma americană Marathon Chem. Werke. Materia primă o formează petrolul brut importat din Libia, adus pe conducte Triest — Ingolstadt, instalațiile intrînd în funcțiune imediat ce conducta va fi gata.

★

Firma Stamicarbon a executat proiectul unei instalații care va produce 35 000 t/an caprolactamă, a cărei construcție a început la Aviles-Spania. Fabrica va lucra după procedeul DSM și va folosi ca materie primă benzenul pus la dispoziție de o firmă afiliată.

★

Societatea Badische Anilin und Soda Fabrik va începe fabricarea melaminei la scară industrială, într-o instalație cu o capacitate de 12 000 t/an, care va fi dată în funcțiune în primăvara anului 1968. Uzina va utiliza noul procedeu de fabricație la presiunea obișnuită, care este considerat economic deoarece folosește materii prime petrochimice ieftine și datorită faptului că fabrica se construiește în cadrul marelui complex integrat de la Ludwigshafen.

★

Firma Israel Mining Ind. a vîndut unei importante firme americane specializate în fabricarea îngrășămintelor minerale licența sa privind un procedeu nou de fabricare a acidului fosforic pe cale umedă.

Licențe asemănătoare au fost vîndute în urmă cu cîteva luni în Anglia, Canada și Australia, firma israeliană obținînd astfel beneficii importante.

Noul procedeu, bazat pe extracția cu solvenți, permite îmbunătățirea calității acidului fosforic în sensul măririi purității sale, putînd astfel fi folosit în cele mai diferite domenii, ca, de exemplu: la obținerea fosfaților de amoniu, a îngrășămintelor lichide și a fosfaților furajeri.

★

Pentru a reduce poluarea atmosferei cu SO_2, societatea Zieren din Republica Federală a Germaniei a aplicat în uzinele sale de acid sulfuric, în curs de construcție, două procedee, și anume:

— procedeul cu dublă cataliză utilizat deja în Austria, la Anvers și Magdebourg. Astfel, într-o fabrică cu o capacitate de 330 000 t/an pierderile de SO_2 au scăzut de la 1 000 t/an, realizîndu-se astfel și importante economii;

— procedeul de recuperare prin spălare cu apă și amoniac. Într-o instalație de aceeași capacitate cu cea menționată, pierderile în atmosferă s-au redus și mai mult, la 130 t/an.

Cantităţile de melamină produse în lume, pornind de la uree, au fost următoarele:

Statele Unite	9 000 t/an	(Allied)
Japonia	6 000 t/an	(Toyo Cyanamid)
Italia	20 000 t/an	(Montecatini – Edison)
Ţările de Jos	10 000 t/an	(D s S M)
Austria	400 t/an	(O S W – pilot)

Procedeul Chemico nu a fost aplicat la scară industrială.
În Japonia, firma Mitsubishi construieşte o instalaţie cu o capacitate de 6 000 t/an pornind de la diciandiamidă.
Consumul de melamină în Statele Unite a fost în anul 1966 de 44 000 t. Pentru anul 1972 se preconizează un consum de 158 000 t, faţă de capacitatea de producţie totală actuală de 65 000 t. Creşterea rapidă a importului, în special din Japonia, nu va îmbunătăţi situaţia.

★

După statistica FAO făcută ad-hoc şi comunicată la a doua sesiune ţinută la Roma în zilele de 21—22 februarie 1967, privind producţia şi consumul mondial de îngrăşăminte, reiese că în anul 1965—1966 s-au produs în total 48,1 mil. t, cu 12% mai mult decît în anul precedent. Totalul de îngrăşăminte cu azot a fost de 19,5 mil. t, cu 13,5% mai mult decît în anul predcedent, 15,1 mil. t P_2O_5, cu circa 9% mai mult, şi 13,5 mil. t K_2O, adică o creştere de 12%. În această perioadă cea mai mare creştere a fost înregistrată în America Centrală şi în America de Nord (circa 2,1 mil. t N, P_2O_5, K_2O), urmată de Europa (circa 1,3 mil. t).
Consumul mondial de îngrăşăminte în acelaşi an a fost de 45,8 mil. t, cu 4,7 mil. t, respectiv 11%, mai mult decît în anul 1964—1965.
În Europa, cantitatea totală de îngrăşăminte consumate la hectarul de teren arabil a fost de 11,8 kg, faţă de 48 kg în America de Nord şi Centrală, 43 kg în Australia, 24 kg în U.R.S.S., 11 kg în America de Sud şi Asia şi 5 kg în Africa.

★

De curînd a fost semnat un acord între două firme franceze COCEL şi Kaltenbach şi concernul cehoslovac SCHZ privind vînzarea de către acesta din urmă a licenţei referitoare la un procedeu de obţinere a îngrăşămintelor complexe prin atac nitric cu separarea azotatului de calciu format. Cele două companii franceze pot oferi instalaţii complete pentru fabricarea îngrăşămintelor complexe după procedeul menţionat, descompunerea şi separarea azotatului de calciu constituind procedeul oferit de concernul cehoslovac, iar granularea după tehnica Kaltenbach.

★

Capacitatea de producţie mondială de fibre sintetice va fi în anul 1968 cu 48% mai mare decît în 1966, iar aceasta cu 7,9% mai mare decît în 1965.
Această creştere mare se datoreşte în primul rînd dezvoltării însemnate a producţiei în 40 de ţări, în ciuda creşterii competitivităţii unor ţări cu tradiţie.
În Anglia, producţia fibrelor sintetice se va dubla la sfîrşitul lunii decembrie 1968, în Europa occidentală va creşte cu 91,6%, iar în Statele Unite cu 88%.
Producţia mondială de fibre poliesterice va înregistra în această perioadă cea mai mare creştere, şi anume 114%, în Europa fiind de 94%, iar în Statele Unite de 162%.

★

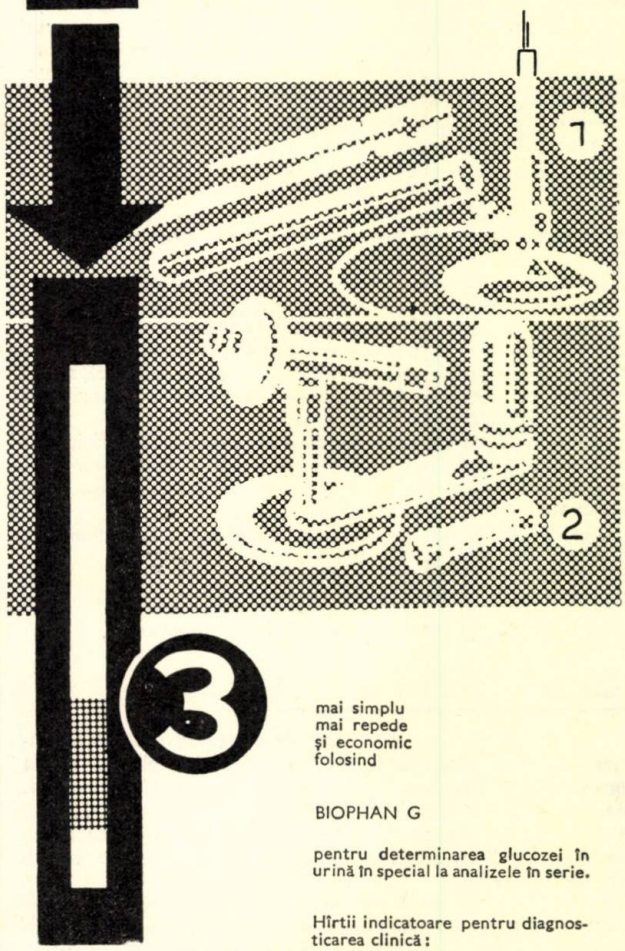
Firma Shell a pus de curînd în funcţiune la Pernis-Olanda o instalaţie care va produce 10 000 t/an monomer Vero-Va-911 şi 10. Aceşti monomeri sînt esteri vinilici ai acidului versatic şi pot fi folosiţi numai împreună cu acetatul de vinil la obţinerea emulsiilor de vopsele, cărora le conferă proprietăţi deosebite, la un preţ de cost scăzut. De asemenea se utilizează la fabricarea adezivilor pentru hîrtie, la finisarea textilelor, la obţinerea răşinilor termostabile, precum şi la copolimerizare cu PVC.

Metodele de laborator clinic pot fi simplificate şi urgentate

cu ajutorul
chimicalelor de laborator şi preparatelor auxiliare
produse de

FEINCHEMIE K.H. KALLIES KG

836 Sebnitz (Sachsen)
Republica Democrată Germană
Membră a Uniunii mărcilor depuse pentru produse chimice şi farmaceutice e.V.



mai simplu
mai repede
şi economic
folosind

BIOPHAN G

pentru determinarea glucozei în urină în special la analizele în serie.

Hîrtii indicatoare pentru diagnosticarea clinică:

BIOPHAN P	Hîrtii indicatoare pentru determinarea Phenyb ketonuriei la noii născuţi.
BIOPHAN C	Hîrtii indicatoare pentru determinarea colinesterozei de ser.
BIOPHAN PAS	Hîrtii indicatoare pentru determinarea p-acid-aminosalicilic din urină.
Uranal	Hîrtie indicatoare pentru determinarea ureii în ser.

Informaţii de export se pot obţine prin:
Deutsche Pharmazie Export- und Importgesellschaft m.b.H. Berlin 117, Berlin-Köpenick, Ottomar-Geschke-Strasse 2/22 Republica Democrată Germană

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere — Sectorul publicaţiilor tehnice telefon 22.22.20, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404

FABRICA DE LACURI SI VOPSELE

TRANSILVANIA ORADEA

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ:

PRODUSE PE BAZĂ DE ULEI,
RĂŞINI NATURALE ŞI SINTETICE:

— lacuri incolore pe bază de ulei şi răşini naturale;
— chituri, grunduri, vopsele şi emailuri pe bază de ulei;
— chituri, grunduri, vopsele intermediare şi emailuri pe bază de răşini sintetice;
— diluanţi, sicativi în soluţie.

PIGMENŢI ANORGANICI DE PRECIPITARE:

— galben de crom în trei nuanţe, verde de crom în trei nuanţe, albastru de fier;
— galben de zinc anticorosiv şi tetraoxicromat de zinc;
— oxid negru de fier.

OXID ROŞU DE FIER-ALUMINIU:

folosit în industria de lacuri şi vopsele, precum şi pentru cimenturi.

CALITATEA PRODUSELOR LIVRATE
ESTE GARANTATĂ.

combinatul

DE
INGRASAMINTE
CHIMICE
TURNU
MAGURELE

Produce

UREE GRANULATĂ

Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%.

Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

ACID SULFURIC TEHNIC cu concentrația 95,5—98,5%

ÎNGRĂȘĂMINTE AGRICOLE COMPUSE GRANULATE N.P.K

Combinatul de îngrășăminte chimice-Turnu Măgurele va livra trei tipuri de îngrășăminte compuse granulate :

— Tipul I :
16—48—0 (16% N ; 48% P_2O_5 ; 0% K_2O)
— Tipul II :
23—23—0 (23% N ; 23% P_2O_5 ; 0% K_2O)
— Tipul III :
13—26—13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

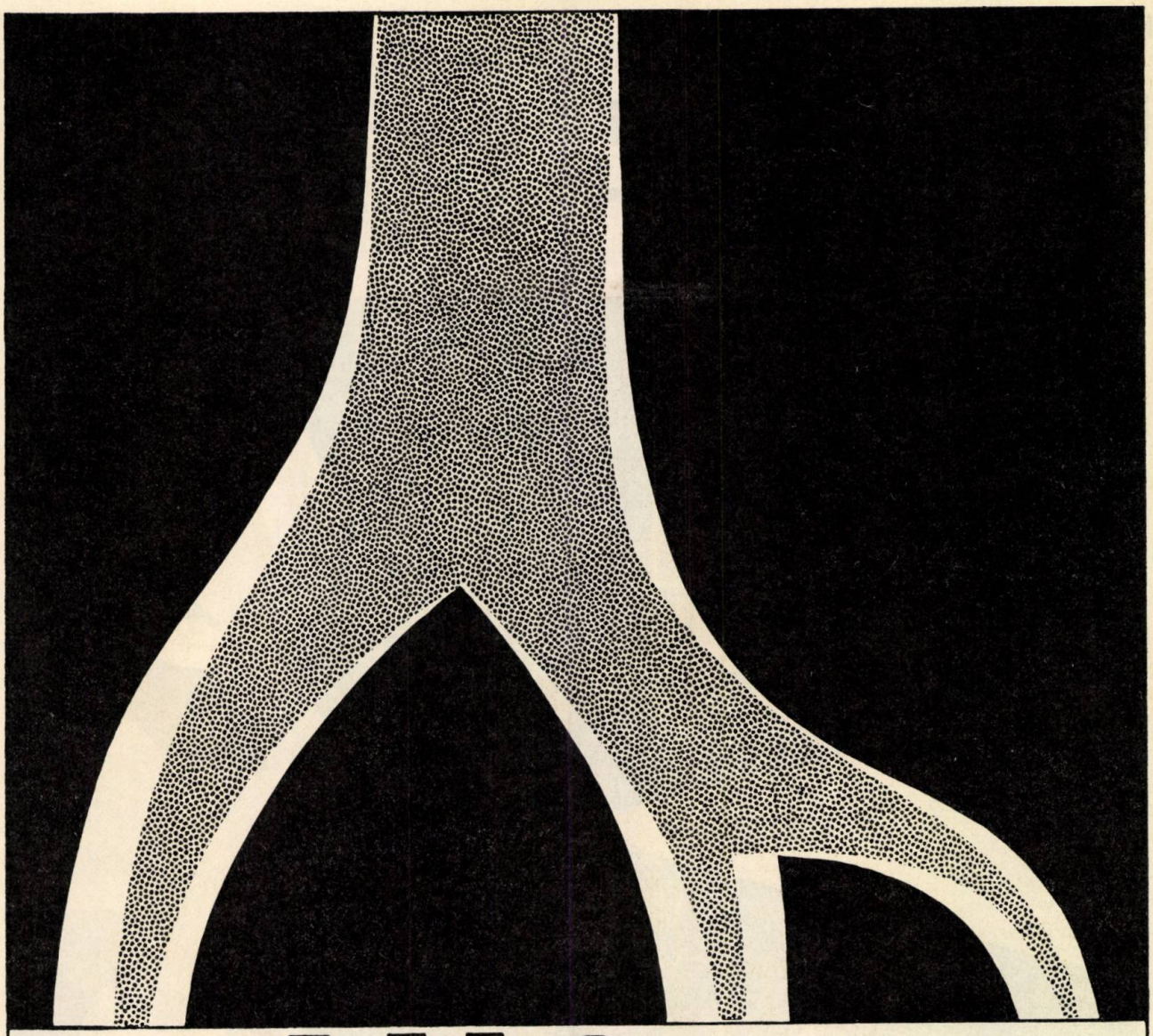
Îngrășămintele compuse granulate se livrează în saci de hîrtie cu un conținut de 50 kg.

TURNU

FLUOROSILICAT DE SODIU

Fluorosilicat de sodiu:
Calitatea I cu max. 98% Na_2SiF_6 și max. 0,5% umiditate.
Calitatea II cu max. 95% Na_2SiF_6 și max. 1% umiditate.

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE «TURNU»
ORAȘUL TURNU MĂGURELE
REG. BUCUREȘTI



AH 3

ANTIHISTAMINICUM

Se administrează în:
urticare, pruritus, dermatoze alergice cronice, astmă, migrenă, rinite alergice şi alte boli alergice.

Prezentat în drajeuri, fiole şi substanţe pentru farmacii.
Medicamente din Republica Democrată Germană
Medicamente de încredere

sub control de Stat
experimentate ştiinţific
produsele se bucură pretutindeni de încredere.

VVB PHARMAZEUTISCHE INDUSTRIE
Informaţii de export se pot obţine prin:

DEUTSCHE PHARMAZIE
EXPORT- UND IMPORTGESELLSCHAFT mbH
117 Berlin — Köpenick, Ottomar — Geschke — Str. 2—22.
Membră a Uniunii Mărcilor depuse pentru produsele farmaceutice şi chimice E.V.

GERMED

REPUBLICA DEMOCRATA GERMANA

HOECHST livrează:

Pigmenţi organici

pentru lacuri şi vopsele

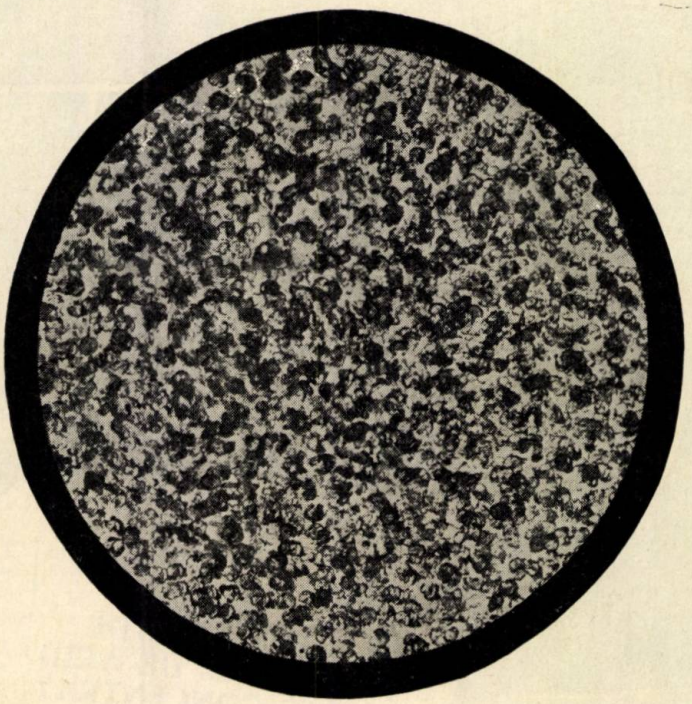
Pigmenţii uzinelor Hoechst pentru industria lacurilor şi a vopselelor îndeplinesc toate exigenţele unei prelucrări moderne. Pigmenţii uzinelor Hoechst sînt puternic strălucitori şi rezistenţi la lumină. Un avantaj deosebit: Hoechst oferă pigmenţi de o calitate constant invariabilă, pentru orice întrebuinţare. Cartela noastră de mostre precum şi seria informativă „Technischer Rat aus Hœchst-Pigmente" (Sfaturi tehnice despre pigmenţii Hoechst) vă prezintă toate detaliile în legătură cu modul lor de utilizare, caracteristicile principale precum şi gradul lor de rezistenţă la lumină, intemperii, căldură şi opacitatea.

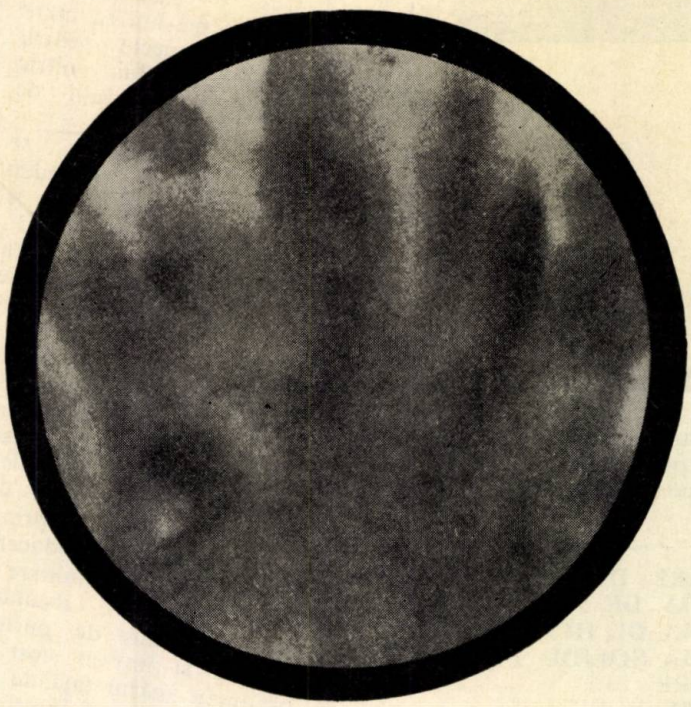
RO 21—R

HOECHST

La cerere vă trimitem material informativ.
Serviciul nostru de informaţii asupra tehnicii aplicării vă stă la dispoziţie.
Societatea Anonimă a Uzinelor de coloranţi HOECHST AG este una din marile industrii chimice din lume.
In afară de societăţile afiliate Kalle AG, Knapsack AG, Behringwerke AG şi Industriile chimice Albert, mai aparţin de industriile noastre Societatea Messer Griesheim Gm H, Societatea Friedrich Uhde GmbH şi alte companii din ţară şi din străinătate.
Programul de livrare cuprinde toate domeniile chimiei moderne: materii colorante, pigmenţi, tenside, materiale auxiliare pentru industria textilă, eteri de celuloză, produse intermediare, medicamente, chimicale fine pentru farmaceutică, seruri vaccinuri, materii prime pentru industria lacurilor, solvenţi, materii chimice organice şi anorganice, ceruri, produse glicolice, fibre chimice, materiale sintetice, îngrăşăminte, mijloace pentru protecţia plantelor, folii, aparate şi produse pentru tehnica reproducerii, maşini, aparate şi unelte pentru tehnica sudurii sparte şi tehnica temperaturilor joase, gaze industriale, precum şi planificarea şi construcţia de instalaţii chimice.

FARBWERKE HOECHST AG. 6230 FRANKFURT/MAIN 80
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI



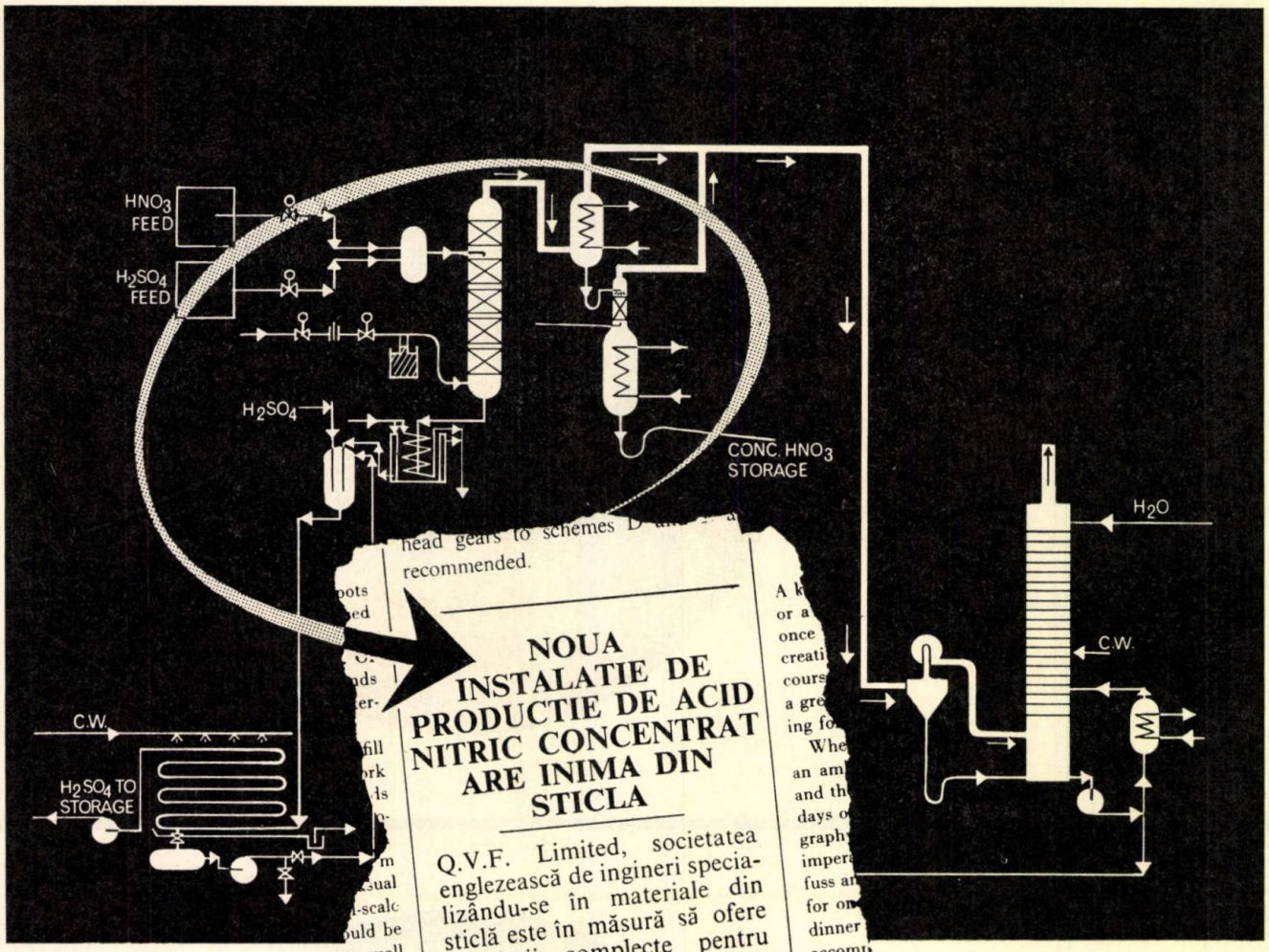


CATALIZATORI „BUNA" PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

- pentru sinteza stirenului din etil-benzen,
- pentru sinteza clorurii de vinil, din acetilenă şi acid clorhidric gazos,
- pentru sinteza acetatului de vinil din acetilenă şi acid acetic,
- pentru hidrogenarea la înaltă presiune, de exemplu a acetaldolului în butandiol,
- pentru sinteza butandiolului -1,3 -1,4 din acetilenă şi formaldehidă,
- pentru hidrogenarea selectivă sub presiune normală.

Activitate mărită, selectivitate excepţională, durata de viaţă prelungită.

VEB CHEMISCHE WERK BUNA 4212 Schkopau über Merseburg REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



NOUA INSTALATIE DE PRODUCTIE DE ACID NITRIC CONCENTRAT ARE INIMA DIN STICLA

Q.V.F. Limited, societatea englezească de ingineri specializându-se în materiale din sticlă este în măsură să ofere instalaţii complecte pentru producţia acidului nitric concentrat, din soluţii de 50/60%.

Noua instalaţie se bazează pe un procedeu perfectat de către I.C.I. şi concesionat societăţii Q.V.F care poate furniza instalaţii complecte, gata de producţie în cantităţi şi calităţi prestabilite.

Coloana principală de distilaţie, condensatorii de acid nitric precum si elementele de racire sunt fabricate din sticlă Q.V.F din silicat de boron, cu garnituri din P.T.F.E. Avantagiile principale consistă în reducerea riscului de contaminare a produsului finit, rezultând într'un produs de puritate ridicată şi într'un cost de producţie scăzut faţă de alte materiale ce pot fi intrebuinţate.

Q.V.F poate deasemeni furniza instala şi pune in funcţiune fie instalaţii complecte fie parţiale pentru

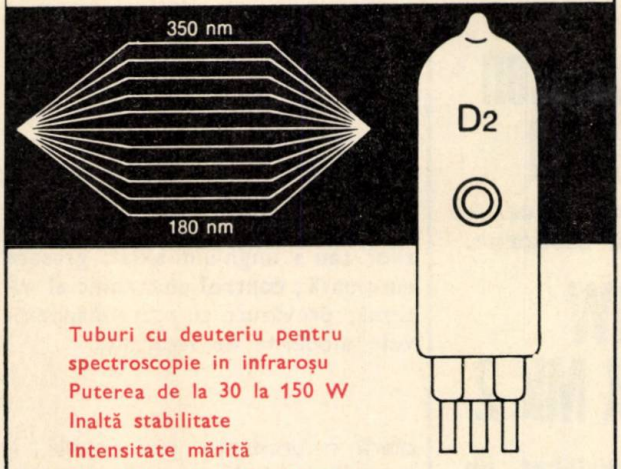
PURIFICARE DE HCl
ABSORBTIA DE SO$_3$
ABSORBTIA DE HCl
EXTRACTIA SOLIDE/ LICHIDE
CLORINARE
DISTILATIE
RACIRE PRIN METODA CASCADA

Literatură informativă pentru toate produsele de mai sus poate fi obţinută, la cerere.

Q.V.F. Limited
Duke Street, Fenton,
Stoke-on-Trent, Staffs., England
Telephone: Stoke-on-Trent 32104/8
Telegrams: Q V F Stoke-on-Trent
Telex: 36120

ORIGINAL - HANAU
Für Industrie und Labor

DEUTERIUM LAMPEN



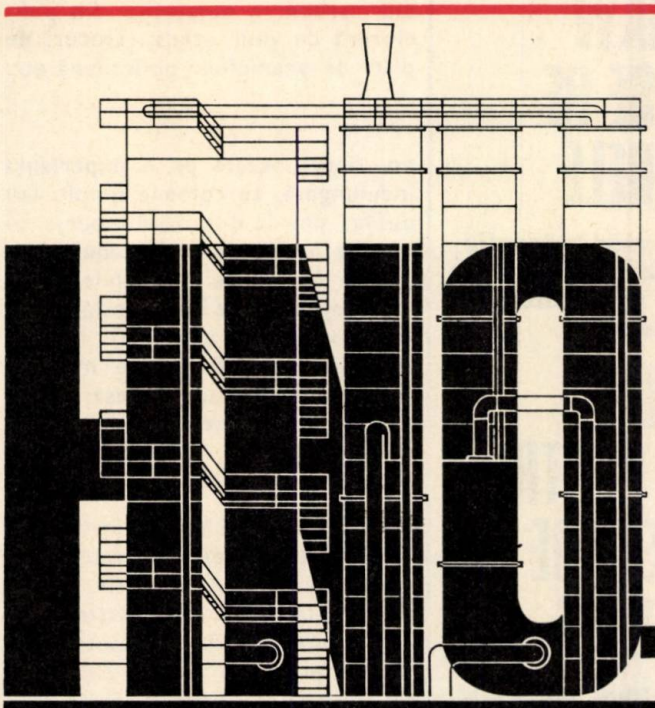
Tuburi cu deuteriu pentru
spectroscopie in infraroşu
Puterea de la 30 la 150 W
Inaltă stabilitate
Intensitate mărită
Durată lungă de funcţionare

LA
CERERE
VĂ PUNEM LA DISPOZIŢIE
UN
PROSPECT
DETAILAT

ORIGINAL HANAU

6450 HANAU

ORIGINAL HANAU
QUARZLAMPEN GMBH



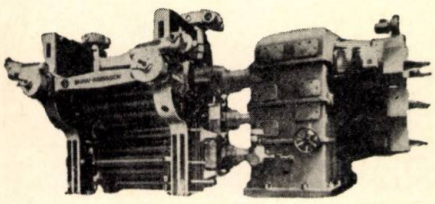
PROCEDEELE
GRANDE PAROISSE
PENTRU :
FABRICAREA ACIDULUI AZOTIC

randament ridicat în azot,
concentraţie mare de acid,
investiţii reduse datorită utilizării a două
niveluri de presiune

PUB GP. 35-67

SOCIETE CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE
azote et produits chimiques
8, rue Cognacq-Jay, Paris 7e - FRANCE - Tél. 468-44-30 - Télégr. Granparg - Paris 007 - Télex : 27.716 AIRLIQ.

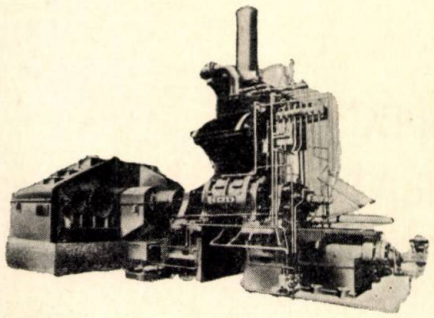
SHAW



Shaw Robinson CALANDRII

Cu toate calităţile necesare unei producţii moderne.

rulouri de toate tipurile unanim recunoscute; diametrul rulourilor variază între 6 (125 mm) şi 36" (914,4 mm); lungimea efectivă a ruloului pînă la 100" (2 540 mm); distanţa între rulouri este menţinută cu precizie în mod automat; metodă de corectare a îndoirii rulourilor sau a unghiului axial; gresare automată; control electronic al vitezei; prevăzute cu toate dispozitivele moderne de siguranţă.

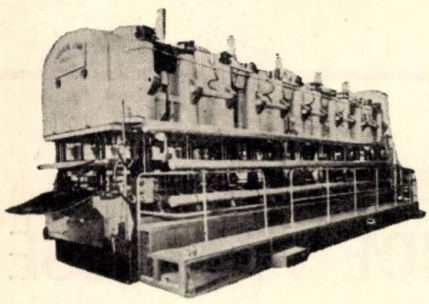


SHAW INTERMIX Mk. 2

Maşină de amestecat, cu malaxor intern, pentru industriile plastice şi ale cauciucului. Un model îmbunătăţit al unui malaxor care a dat rezultate excelente în trecut.

oferă o producţie mai rapidă; o metodă unică de angrenaj al rotorului; amestecare ameliorată, alimentare automată sau semiautomată; descărcare automată; control de precizie al temperaturii.

Pentru prelucrarea stocurilor de anvelope de automobile, a stocurilor de cauciuc, pentru produse din carbon, a deşeurilor din policlorură de vinil, azbest, stocuri de plăci de gramofon, polietilenă etc.

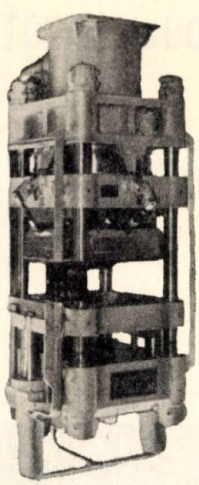


SHAW PRESE DE CURELE

acţionate în mod hidraulic pentru fabricarea de curele din cauciuc sau materiale plastice.

noi tipuri bazate pe o experienţă îndelungată, cu coloane simple sau duble; sînt la dispoziţie modele fabricate în funcţie de întrebuinţare; pompe hidraulice independente.

Mulaje speciale în dimensiuni pînă la 36′×7′ (11 m×2,13 m); cu presiuni pînă la 4,046 tone metrice, cu toate accesoriile necesare pentru fabricarea curelelor.



SHAW PRESE PENTRU CASETE DE BATERII

acţionate în mod hidraulic, cu control automat, dau o producţie mărită.

pompa hidraulică independentă duce la o mînuire rapidă şi avantajoasă.

Durata ciclului operativ variază de la 2 la 15 min, în funcţie de dimensiunea şi numărul casetelor de baterii produse.

MAŞINI, FABRICI COMPLETE ŞI PROIECTE PENTRU INDUSTRIA MATERIALELOR PLASTICE ŞI A CAUCIUCULUI

Experienţa noastră îndelungată în proiectarea şi fabricarea de maşini pentru industria materialelor plastice şi a cauciucului ne dă posibilitatea de a pregăti proiecte complete, inclusiv instalarea şi punerea lor în funcţiune. Serviciile acestei firme vă stau la dispoziţie în întreaga lume

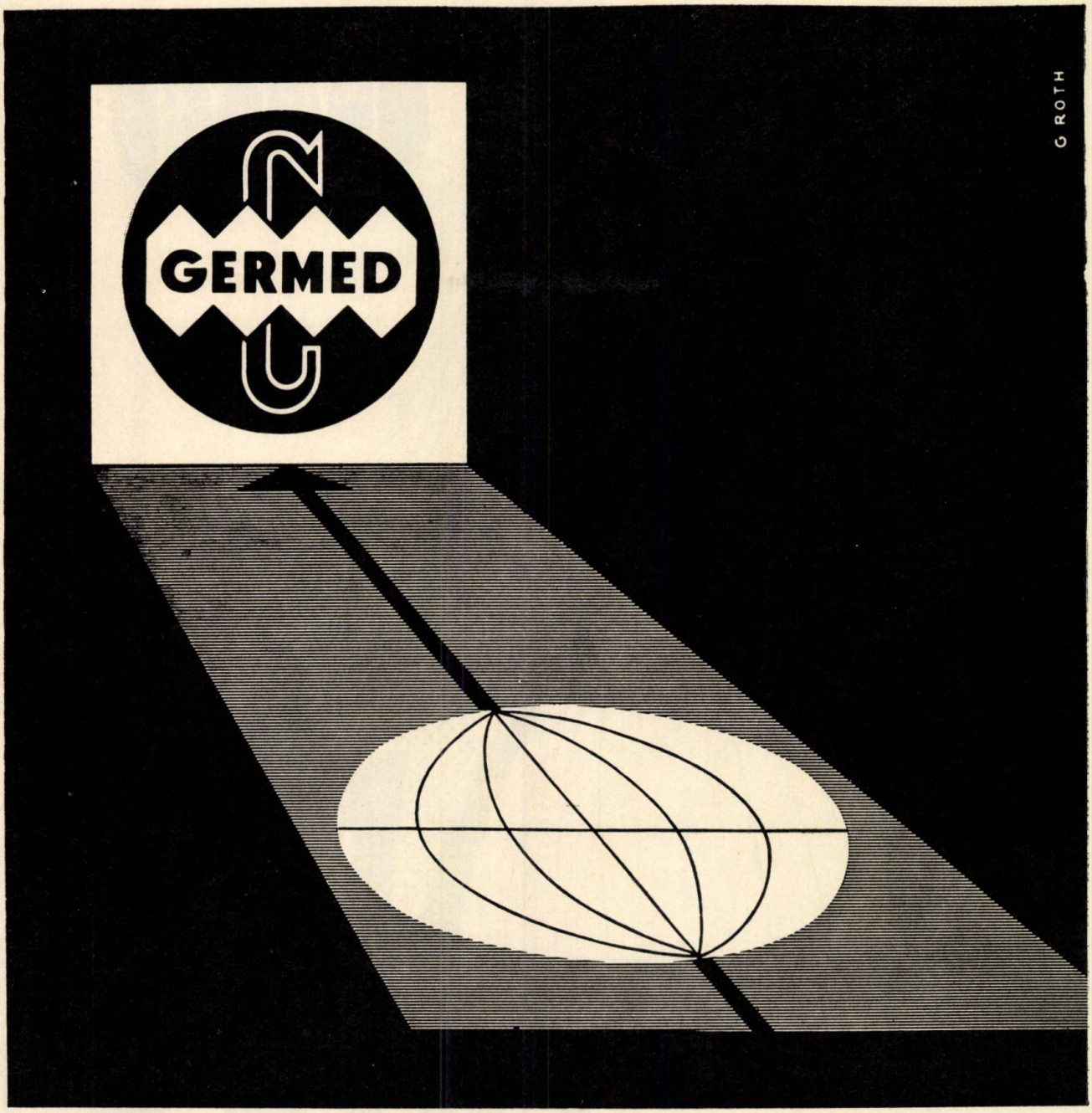
Ingineri pentru indusrtia de materiale plastice şi a cauciucului

Francis Shaw

Cereţi informaţii la:

FRANCIS SHAW & CO. LTD. GROUP SALES OFFICE: MANCHESTER 11, ENGLAND
Telegrame: Calender, Manchester. Telefon: 061-223 1313 Telex: 66-357
BIROURI ÎN LONDRA, BIRMINGHAM, CANADA ŞI OLANDA.
AGENŢI ÎN ÎNTREAGA LUME.

P8035

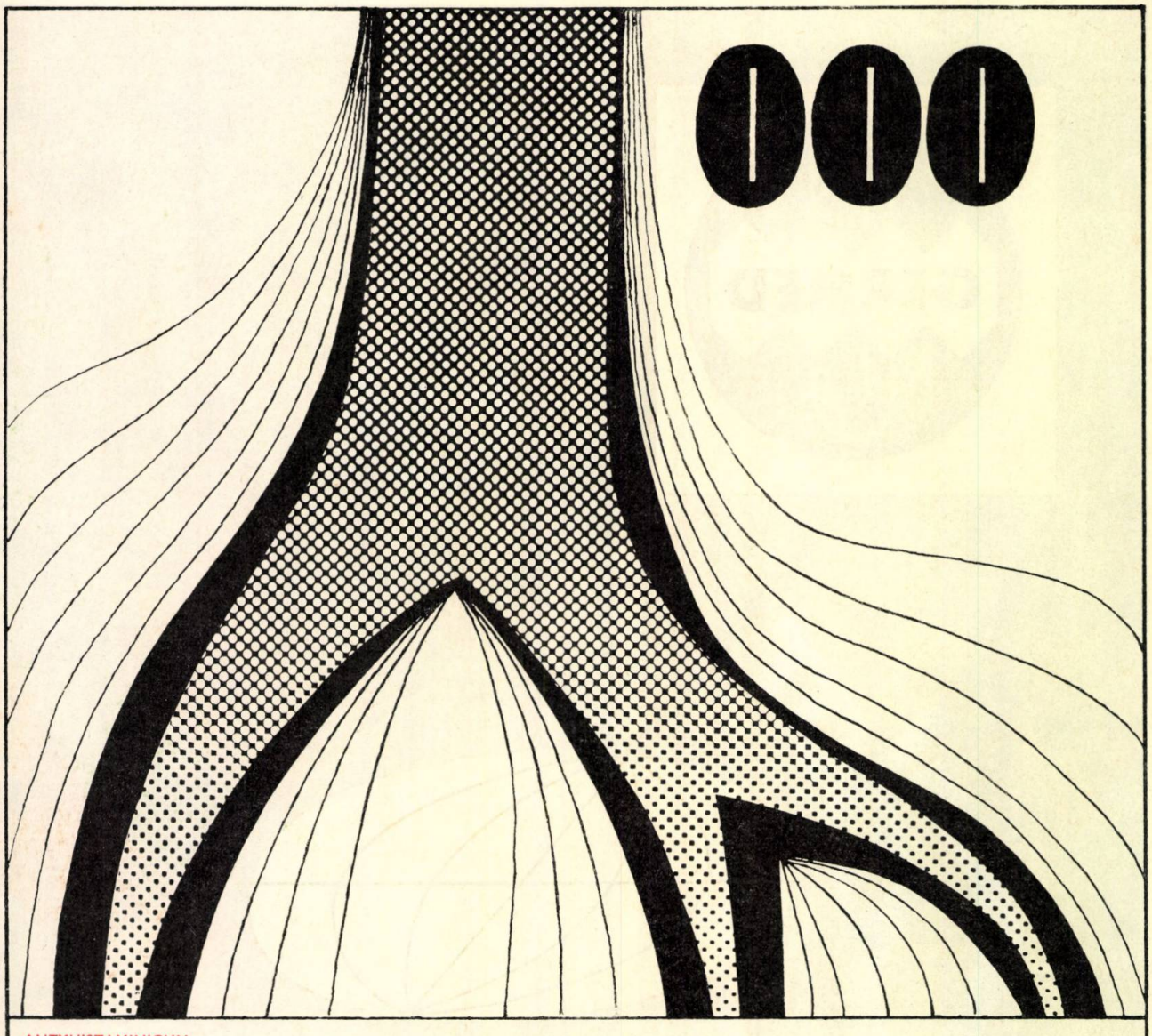


Medicamentele care sînt înregistrate cu această marcă se bucură de încredere crescîndă în peste 50 de țări ale lumii, ceea ce constituie o siguranță a industriei farmaceutice din Republica Democraă Germană

Vă invităm să ne vizitați cu ocazia tîrgului de la Leipzig pavilionul Dresdner Hof.

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

WARENZEICHENVERBAND
PHARMAZEUTISCHER UND CHEMISCHER ERZEUGNISSE E.V.



ANTYHISTAMINICUM

AH 3 C

Se administrează în:
urticare, pruritus, dermatoze alergice cronice, astmă, migrenă, rinite alergice și alte boli alergice.

Prezentat în drajeuri, fiole și substanțe pentru farmacii.

MEDICAMENTE DIN REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

MEDICAMENTE DE ÎNCREDERE

sub control de Stat
experimentate științific
produsele se bucură pretutindeni de încredere.

GERMED

VVB PHARMAZEUTISCHE INDUSTRIE

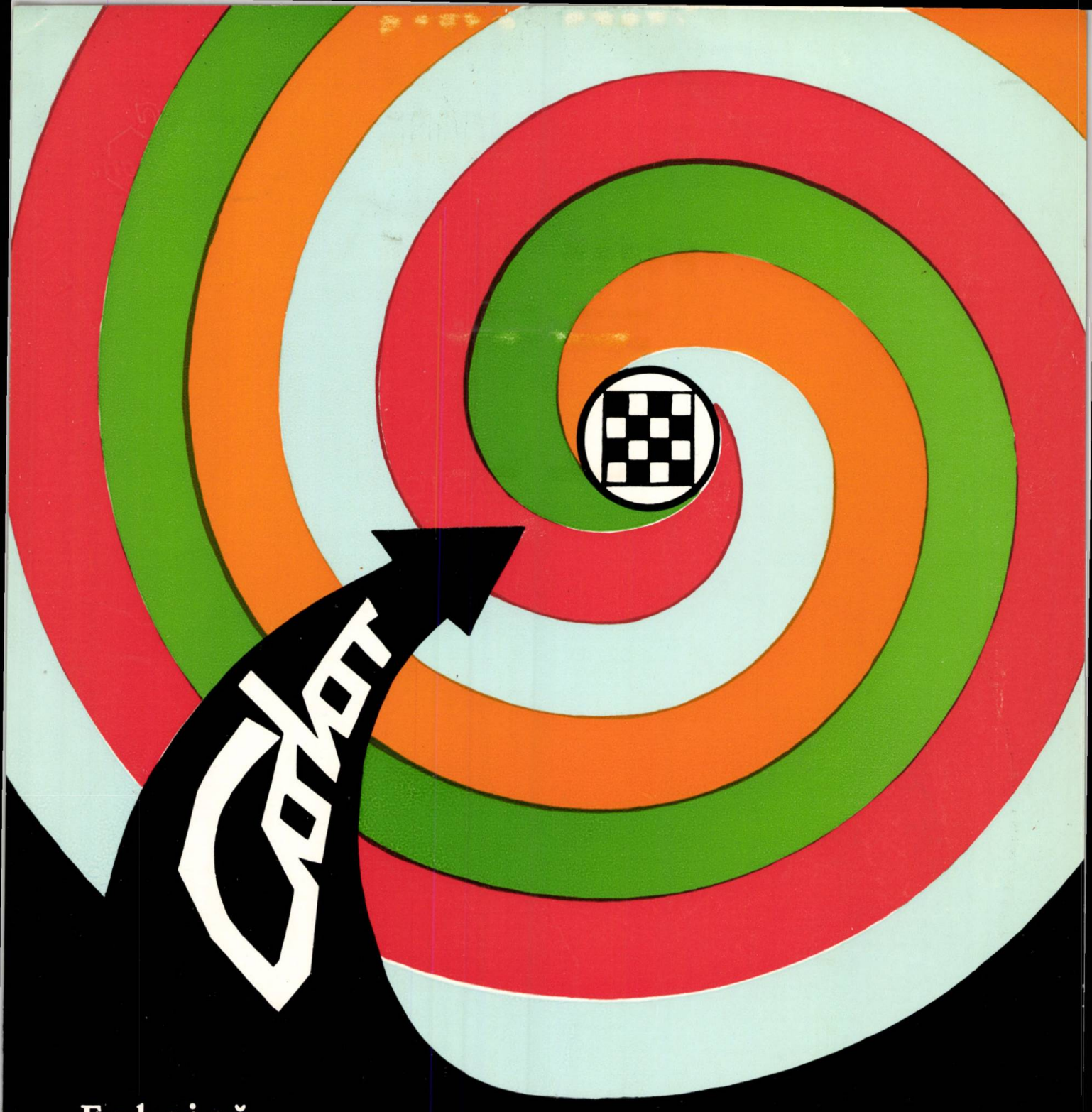
Informații de export se pot obține prin:

DEUTSCHE PHARMAZIE
EXPORT- UND IMPORTGESELLSCHAFT mbH

117 Berlin — Köpenick, Ottomar — Geschke — Str. 2—22.
Membră a Uniunii Mărcilor depuse pentru produsele farmaceutice și chimice E.V.

REPUBLICA DEMOCRATA GERMANA

1883



Fabrică de lacuri, vopsele și produse chimice

PRODUCE:

- Vopsele și emailuri pe bază de ulei
- Grunduri, vopsele intermediare și emailuri pe bază de rășini alchidice
- Nitrolacuri pentru mobilă
- Lacuri poliesterice pentru mobilă
- Nitroemailuri
- Grunduri anticorozive
- Grunduri, vopsele și emailuri alchido-melaminice
- Emailuri epoxidice
- Emailuri epoxidice în doi componenți
- Emailuri poliuretanice
- Emailuri siliconice
- Vopsele pe bază de acetat de polivinil
- Diluanți și produse auxiliare
- Rășini alchidice de diferite tipuri, cu conținut scăzut, mediu și mare de ulei
- Rășini aminice (ureo și melamin form aldehidice)
- Rășini formofenolice
- Rășini de colofoniu modificat

Colorom
CODLEA

1968 JAN 1

PIGMENTI ORGANICI PENTRU INDUSTRIA DE **MASE PLASTICE**

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

12

DECEMBRIE 1967
Vol. 18. p. 709—768
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

REFERÁLVA

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

PLASTICS MADE IN ROMANI

according to the latest proceedings of world techniqu

- polyvinyl chloride (obtained by polymerizati either in emulsion or in suspension)
- polystyrene for general use and high impact
- polyethylene by high pressure polymerization
- phenoplaste and aminoplaste moulding powd for general use
- Novolac
- tribasic lead sulphate (stabilizer for polyvinylchl ride)

Exporters:

CHIMIMPORT

Bucharest—Romania

10, Republicii Blvd. P.O.B. 525 ✧ Telephone: 16.06.
Telex: 184 and 185 ✧ Cables: CHIMIMPORT—Buchar

For prompt information apply to the Romanian Tra Representation

Nr. 12
VOL. 18
DEC.
1967

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

* * * 709—710 O glorioasă aniversare

GH. FRUNZĂ 711—715 Aspecte cinetice în sinteza acrilonitrilului

A. RHOE 716—722 Reacţii de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice Nota II

S. ŞERBAN, M. BEGHECEANU şi D. ŞANDRU 723—725 Obţinerea cianurilor solide

C. NICULESCU, G. KALMUŢCHI, E. WELTHER, I. GHEJAN, E. VASILACHE, D. HILOHI şi I. ZÎRNĂ 726—732 Studiul modificărilor de fază ale aluminei, survenite la introducerea ionului NO_3^- în oxid de aluminiu

D. GRIGORIU şi M. BOGDAN 733—737 Unele aspecte ale procesului de extracţie rezultate din selectivitatea de grupă şi de serie a solvenţilor selectivi

G. BOND 738—740 Posibilităţi de optimizare prin programare la faza de prăjire a fabricării acidului sulfuric

C. CEAUŞELU 741—745 Influenţa miniaturizării aparatelor de măsură şi reglare asupra evoluţiei automatizării industriei chimice

R. POPESCU, I. BLIDIŞEL şi E. PAPA 746—750 Aplicarea metodei cromatografice de repartiţie la determinarea coeficienţilor de activitate a unor hidrocarburi în diverşi solvenţi

DOCUMENTARE

751—759

INFORMAŢII ECONOMICE

760—761

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe copertă reprezintă: Combinatul Petrochimic Ploieşti, Secţia Olefine. Instalaţia de separare propan-propilenă şi neutralizarea

The picture on the cover: The Petrochemical Combine of Ploieşti Olefinearea. The Separation of Propan-Propylene-Plant and the Neutralisation

Нефтехимический Комбинат в г: Плоешть Секция олефин. Установка по отделению и нейтрализации пропан-пропилена

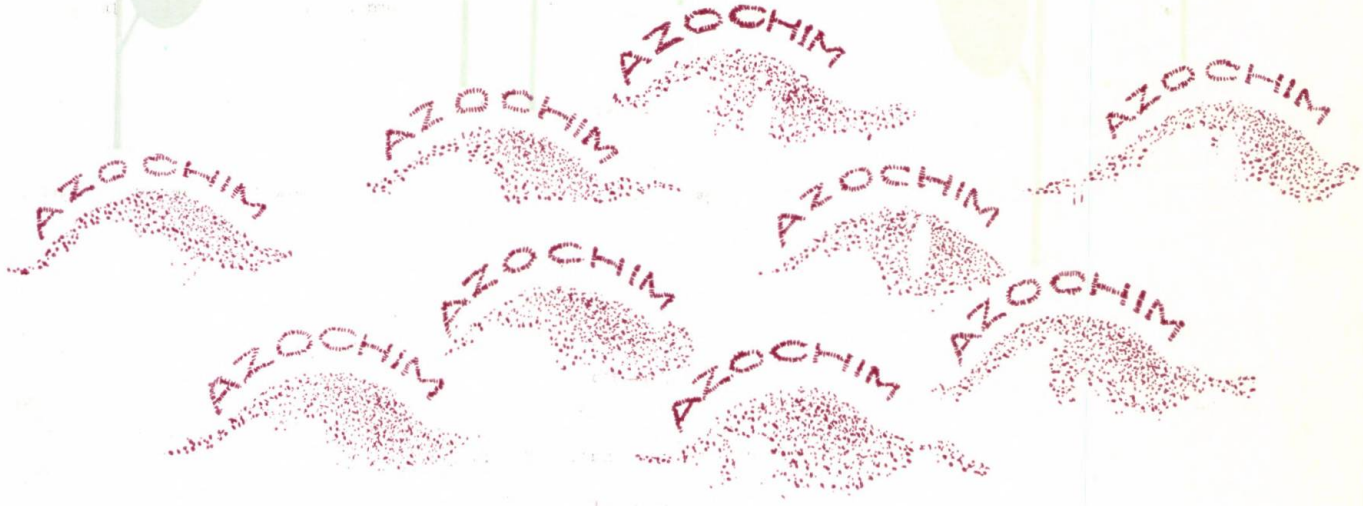
COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ

Produce :

AMONIAC COMPRIMAT
AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ
OXIGEN TEHNIC
AZOTAT DE PURITATE 99,998 %



CONTENTS

* * *

A glorious anniversary 709

GH. FRUNZĂ,

Kinetic aspects of the synthesis of acrylonitrile 711

A. RHOE,

The hydrogenation of aromatic hydrocarbons 716

S. ŞERBAN, M. BEGHECEANU, and D. ŞANDRU,

The obtention of solid cyanides.... 723

C. NICULESCU G. KALMUŢCHI, E. WELTHER, I. GHEJAN, E. VASILACHE, D. HILOHI and I. ZÎRNĂ,

Studying the phase-modification of alumina occured at the introduction of ion NO_3^- in aluminium oxide 726

D. GRIGORIU and M. BOGDAN,

Some aspects of the extraction process resulted from the group and series selectivity of the selective solvents..... 733

G. BOND

The possibilities of the optimisation by means of the programmation in burning phase of the production of sulphuric acid 738

C. CEAUŞELU,

The influence of the miniaturization of measurement and regulating apparat on the evolution of the automation of the chemical industry 741

R. POPESCU, I. BLIDIŞEL and E. PAPA

Applying the chromatographic method of distribution to the determination of the activity coefficients of the hydrocarbons in different solvents 746

DOCUMENTATION 751

ECONOMIC INFORMATION 760

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS CENTRUM 1963

Gh. Frunză: **Kinetic aspects of the synthesis of acrylonitrile**

The article deals with some aspects of the reaction kinetics in the synthesis of acrylonitrile by means of the method of catalytic addition in liquid phase with the purpose of establishing, on the basis of the reaction mechanism and of certain experimental data, the kinetic equations for different stages and possible ways of the development of this process.

Based on these equations, the author demonstrates the mathematical expression of the reaction rate for the slow stage which is decisive for the ensemble of the process. The final equation suggested is discussed and argued with a series of experimental data of the laboratory and of the industrial practice, and compared with other empiric equations proposed in the literature. Thus, the validity of the final equation is confirmed and on its basis some ways to improve the actual working process of the fabrication of acrylonitrile are suggested.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 711
DC. 547.339.211:541.124

R. Rhoe: **The hydrogenation of aromatic hydrocarbons**

The paper deals with the most important aspects of the hydrogenation reactions of mono- and polycyclic aromatic hydrocarbons. The author gives recent data refering to the thermodynamic and kinetic aspects of these reactions, inclusively the hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons for which there are relatively few data, being the basis of many modern processes of the petrochemistry and the oil processing.

The actual stage of the knowledge on the mechanism of the hydrogenation reactions of the aromatic hydrocarbons is discussed.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 716
D.C. 66.094.1:661.715.7

S. Şerban, M. Begheceanu, D. Sandru: **The obtention of solid cyanides**

The paper deals with an original process for the obtention of solid cyanides from solutions. The utilized method consists in the evaporation and the drying of the solutions by dispersing a in warm gases current obtained by mixing of combustion gases with the air.

The experimental installation and the carried out experimentations are presented and the results are discussed.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 723
D.C. 546.267:66.047.3

C. Niculescu, G. Kalmuţchi, E. Welther, I. Ghejan, D. Hilohi, E. Vasilache-
Studying the phase-modifications of alumina occured at the introduction of ion NO_3^- in aluminium oxide

The utilization of alumina in some industrial processes requires its agglomeration as tablets or extru dates. The obtention of an easily extrudable paste is realized by the treatment of hydrated alumina with solutions of some electrolytes, among which nitric acid is the most utilized.

In the paper are presented data concerning the modifications in the phase-composition and in the texture of alumina treated with different quantities of nitric acid.

It has been found that by the introduction of nitric acid in a quantity of 4—20% in uncalcinated alumina, results aluminium nitrate.

This one is thermically decomposed in gama-alumina, passing through bayerit and böhmit phases, In the same time, the phase composition of alumina as well as their texture present important modifications: mainly, takes place the forming of a pseudoböhmitic phase, which by the thermic decomposition leads to the form of low temperature of gamma alumina. The appearance of the more compact pseudo-böhmit has as a result the diminution of the volume of the pores and the surface of these alumina, activated at 600°C.

The treatment with nitric acid in proportion of 4—20% in comparison with alumina leads to the increment of the mechanical resistance of the extrudates.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 726
D.C. 661.862.22:546.175-323

D. Grigoriu and M. Bogdan: **Some aspects of the extraction process resulted from the group and series selectivity of the selective solvents**

In view to calculate the main criteria of the extraction process(group and series selectivity as well. as the distribution coefficients) it is necessary to know the activity coefficients of the substances which have to be separated at the infinite dilution in the respective solvents.

In the paper are presented a series of activity coefficients of some hydrocarbons, calculated by the authors or directly taken over from the literature on the basis of which are calculated the characteristic-values of the extraction process mentioned formerly.

The analysis of these data points out the fact that for the separation of alkylnaphthalenes from alkylbenzenes, sulphur dioxide-heptane represents the most efficacious pair of solvents and diethyleneglycol — the least indicated solvent. In the same time, the interpretation of the achieved results allows the authors to come to a series of general conclusions concerning the extraction process.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 733
D.C. 66.061.5:547.535

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Прославленная годовщина .. 709

Г. ФРУНЗЭ,

Кинетические аспекты по синтезу акрилэнитрила 711

А. РОЕ,

Гидрогенизация ароматических углеводородов 716

С. ШЕРБАН, М. БЕГЕЧАНУ и Д. САНДРУ

Получение твердых цианистых соединений 723

К. НИКУЛЕСКУ, Г. КАЛМУЦКИ, Е. ВЕЛТЕР, И. ГЕЖАН, Е. ВАСИЛАКЕ, Д. ХИЛКИ и И. ЗЫРНА

Изучение изменений фаз глинозема происходящих при вводе иона NO_3^- в окись глинозема.... 726

Д. ГРИГОРИУ и М. БОГДАН,

Ряд аспектов по процессу экстракции получаемых из групповой и серийной селективности селективных растворителей 733

Г. БОНД

Возможности оптимизации производства серной кислоты путем программирования в фазе спекания 738

К. ЧАУШЕЛУ,

Влияние миниатюризации контрольно-измерительных аппаратов на эволюцию автоматизации химической промышленности.... 741

Р. ПОПЕСКУ, И. БЛИДИШЕЛ и Е. ПАПА,

Применение хроматографического метода распределения при определении коэффициентов активизации ряда углеводородов в различных растворителях 746

ДОКУМЕНТАЦИЯ..... 751

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ 760

Г. Фрунзэ: **Кинетические аспекты по синтезу акрилонитрила**

В работе обсуждается ряд аспектов по кинетике реакции в синтезе акрилонитрила, посредством метода каталитического прибавления в жидкой фазе имея целью в результате механизма реакции и ряда опытных данных установить кинетические уравнения для различных этапов и возможных направлений прохождения процесса.
На оснавание этих уравнений демонстрируют математическое выражение скорости реакции для медленного этапа, являющимся решающим в общем процессе.
Конечное предлагаемое уравнение обсуждается и аргументируется рядом опытных лабораторных и промышленных данных и сравнивается с другими эмпирическими уравнениями предлагаемые литературой. Таким образом подтверждается правильность конечного уравнения и на его основании указываются некоторые способы улучшения существующих технологических процессов по производству акрилнитрила.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 711
Д.К. 66.061.5:547.535

А. Рое: **Гидрогенизация ароматических углеводородов**

В статье обсуждается наиболее основные аспекты реакции по гидрогенизации ароматических моно- и полициклических углеводородов.
Даются новейшие данные относительно термодинамических и кинетических аспектах этих реакций, включительно по гидрогенизации полициклических, ароматических углеводородов по которым имеются относительно мало данных и которая является основой для многочисленных современных процессов в нефтехимии и в переработке нефти.
Обсуждается существующее положение в отношении познании в области механизма реакции по гидрогенизации ароматических углеводородов.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 716
Д.К. 66.1862.22:546.175—32

С. Щербан, М. Бегечану и Д. Сандру: **Получение твердых цианистых соединений**

В работе обсуждается оригинальный способ получения твердых цианистых соединений из растворов. Применяемая методика состоит из испарения и сушки растворов путем дисперсии в потоке теплых газов, получаемых посредством смешения газов горения с воздухом.
Описывается опытная установка, проведенные опыты и обсуждаются результаты.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 723
Д К .. 546.267:66.047.3

К. Никулеску, Г. Калмуцки, Е. Велтер, И. Гежан, Д. Хилки, Е. Василаке. И. Зырна: **Изучение изменений фаз глинозема происходящих при вводе иона NO_3^- в окись глинозема.**

Использование глинозема в ряде промышленных процессов требует уплотнение его в форме пастил или экструдатов. Получение легко выдавливаемой массы достигается путем обработки гидратного глинозема растворами ряда электролитов из которых самым распространенным является азотная кислота.
В работе даются данные по изменению в составе фаз и в текстуре глиноземов обработанных различными количествами азотной кислоты.
Установили, что посредством добавки азотной кислоты в количестве от 4=20% от веса некальцинированного глинозема получают азотат глинозема. Этот азотат разлагается термически в гамму-алюминий проходя через фазы баерит и бемит. В составе фазы алюминия как и в их текстуре происходят в это время значительные изменения: в основном — прохождение псевдобемической фазы, которая путем термического разложения приводит к форме низкой температуры гаммы — глинозема. Появление псевдо-бемита более компактного, приводит к тому, что объем пор и поверхность этих глиноземов уменьшается под действием 600°C.
Обработка азотной кислотой в пропорции от 4—20% приводит к повышению механической устойчивости экструдатов.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 726
Д.К. 66.094.1:661.715.7

Д. Григориу и М. Богдан: **Ряд аспектов по процессу экстракций получаемых из групповой и серийной селективности селективных растворителей**

С целью вычисления основных критерий по процессу экстракции (групповая и серийная селективность, а также и коэффициенты распределения) необходимо знать коэффициенты действия веществ которые подвергаются отделению при непредельном разбавлении соответствующими растворителями.
В работе дается ряд коэффициентов действия углеводородов вычисленных авторами, или взятых непосредственно из литературы на основе которых вычисляются характерные величины вышеуказанного процесса экстракции. Из рассмотрения этих данных выясняется что для отделения алкилнафталинов от алкилбензенов, двуокись серы-гептан является наиболее эффективной парой растворителей, а диэтиленгликоль-наименее подходящим растворителем. Обсуждение полученных результатов позволяет авторам вывести ряд общих заключений по процессу экстракции.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 733
Д.К. 547.339.211:541.124

INHALT

* * *

Ein ruhmreicher Jahrestag 709

Gh. FRUNZĂ,

Kinetische Aspekte bei der Synthese des Akrylnitrils 711

A. RHOE,

Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe 716

S. SERBAN, M. BEGHECEANU, und D. ŞANDRU,

Gewinnung fester Zyanide 723

G. NICULESCU, G. KALMUŢCHI, E. WELTHER, I. GHEJAN, E. VASILACHE, D. HILOHI und I. ZÎRNĂ,

Untersuchung der Phasenmodifikatoren der Tonerde bei der Einführung des NO_3^- Ions in Aluminiumoxid 726

D. GRIGORIU und M. BOGDAN,

Einige Aspekte des Extraktionsprozesses, Ergebnisse der Gruppen- und Serienselektivität der selektiven Lösungsmittel 733

G. BOND,

Optimisierungsmöglichkeiten durch Programmsteuerung in der Röstphase bei der Erzeugung der Schwefelsäure..... 738

C. CEAUŞELU,

Einfluss der Verkleinerung der Mess- und Regelapparate auf den Verlauf der Automation in der Chemieindustrie.... 741

R. POPESCU, I. BLIDIŞEL und E. PAPA,

Anwendung der chromatographischen Verteilungsmethode bei der Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten einiger Kohlenwasserstoffe in verschiedenen Lösungsmittel 746

DOKUMENTATION 751

WIRTSCHAFTSINFOLMATIONEN .. 760

Gh. Frunză: **Kinetische Aspekte bei der Synthese des Akrylnitrils**

Die Arbeit bezieht sich auf einige Aspekte der Reaktionskinetik bei der Synthese des Akrylnitrils durch das Verfahren der katalytischen Addition in der flüssigen Phase. Dabei wird verfolgt, auf Grund des Reaktionsmechanismus und einiger Versuchsdaten, die kinetischen Gleichungen für die verschiedenen Etappen und möglichen Ausrichtungen in Verlauf des Prozesses festzulegen. An Hand dieser Gleichung wird der mathematische Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit in der latenten Etappe dargestellt, die für den allgemeinen Prozess entscheidend ist.
Die vorgeschlagene Gleichung wird mit Hilfe einer Reihe von Ergebnissen der Laboruntersuchungen und der Industriepraxis erläutert und argumentiert, und mit anderen in der Fachliteratur vorgeschlagenen empirischen Gleichungen verglichen.
Auf diese Weise wird die Gültigkeit dieser Gleichung bestätigt und auf dieser Grundlage einige Wege zur Verbesserung der gegenwärtigen technologischen Prozesse bei der Ersetzung des Akrylnitrils gewiesen.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 711
D.K. 547.339.211:541.124.

A. Rhoe: **Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe**

Der Aufsatz behandelt die wichtigsten Aspekte der Reaktionen bei der Hydrierung aromatischer mono- und polyzyklischer Kohlenwasserstoffe. Der Verfasser führt neue Daten in Bezug auf die thermodynamischen und kinetischen Aspekte dieser Reaktionen, einschliesslich der Hydrierung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe an, für die verhältnismässig wenig Angaben vorhanden sind und die Grundlage zahlreicher moderner Prozesse der Petrochemie und der Erdölverarbeitung darstellen.
Desgleichen wird der gegenwärtige Stand der Kenntnisse im Zusammenhang mit dem Verlauf de Hydrierungsreaktionen bei aromatischen Kohlenwasserstoffen erörtert.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 716
D.K. 66.094.1:661.715.7

S. Şerban, M. Begheceanu und D. Şandru: **Gewinnung fester Zyanide**

Im Beitrag wird ein neuartiges Verfahren für die Gewinnung fester Zyanide aus Lösungen beschrieben. Hierzu wird das Verfahren der Verdampfung und Trocknung der Lösungen durch Dispersion in einem warmen Gasstrahl angewandt, wofür ein Gemisch von Verbesserungsgasen und Luft verwendet wird. Ferner wird die Versuchsanlage, die vorgenommenen Versuche und die erzielten Ergebnisse dargelegt.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 723
D.K. 546.267:66.047.3

C. Niculescu, G. Kalmuţchi, E. Welther, I. Ghejan, E. Vasilache D. Hilohi und I. Zîrnă **Untersuchung der Phasenmodifikatoren der Tonerde bei der Einführng des NO_3^--Ions in Aluminiumoxyd**

Die Verwendung der Tonerde in einigen Industrieprozessen erfordert deren Sinterung in Form von Pastillen oder Presskörpern. Die Bereitung einer leicht pressbaren Masse erfolgt durch die Behandlung der hydratisierter Tonerde in Elektrolytlösungen, wofür die Salpetersäure am meisten Verwendung findet.
Der Beitrag enthält einige Angaben über die Modifikationen in der Phasenkomposition und der Textur der mit verschiedenen Mengen von Salpetersäure behandelten Tonerden.
Es wurde festgestellt, dass durch die Zusetzung von Salpetersäure im Verhältnis 4—20% zum Gewicht der unkalzinierten Tonerde, Aluminiumnitrat gebildet wird. Dieses zersetzt sich thermisch in Gamma-Aluminiumoxyd ,und läuft durch die Bayerit- und Böhmit-Phase. Gleichzeitig treten in der Phasenkomposition und der Textur der Tonerde bedeutende Veränderungen ein. In erster Reihe ist eine Pseudoböhmitphase zu bemerken, die durch thermische Zersetzung zum Gamma-Aluminiumoxyd führt. Das Erscheinen des kompakteren Pseudoböhmits bewirkt eine Verminderung der Poren und der Oberfläche der bei 600°C aktivierten Tonerden.
Eine Behandlung mit Salpetersäure im Verhälnis 4—20% zum Gewicht der Tonerde führt zu einer erhöhten mechanischen Festigkeit der Presskörper.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 726
D.K. 661.862.22:546.175—323

D. Grigoriu und M. Bogdan: **Einige Aspekte des Extraktionsprozesses, Ergebnisse der Gruppen-und Serienselektivität der selektiven Lösungsmittel**

Im Hinblick auf eine Berechnung der Hauptkriterien des Extraktionsprozesses (Grupen- und Serienselektivität und Verteilungskoeffizient) müssen die Aktivitätskoeffizienten der Substanzen bekannt sein, die in unendlicher Verdünnung in den betreffenden Lösungsmitteln getrennt werden sollen.
Die Verfasser führen eine Reihe von Aktivitätskoeffizienten einiger Kohlenwasserstoffe an, die von ihnen errechnet oder direkt der Fachliteratur entnommen wurden. Auf dieser Basis werden die vorhin erwähnten charakteristischen Grössen des Extraktionsprozesses ermittelt.
Die Analyse dieser Daten weist auf die Tatsache hin, dass für die Trennung der Alkylnaphtaline vom Alkylbenzol das Heptan-Schwefeldioxid das wirksamste Lösungsmittel und das Diäthylenglykol das am wenigsten angezeigte Lösungsmittel darstellt.
Gleichzeitig gestattet die Interpretation der erzielten Ergebnisse den Verfassern, eine Reihe von Schlussfolgerungen in bezug auf den Extraktionsprozess zu ziehen.

Rev Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 733
D.K. 66.061.5:547.535

SOMMAIRE

* * *

Un glorieux anniversaire 709

GH. FRUNZĂ,

Aspects cinétiques dans la synthèse de l'acrylonitryle 711

A. RHOE,

L'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques 716

S. SERBAN, M. BEGHECEANU et D. ŞANDRU,

L'obtention des cyanures solides.... 723

G. NICULESCU, G. KALMUŢCHI, E. WETHER, I. STREJAN, E. VASILACHE, D. HILOHI et I. ZÎRNĂ,

L'étude des modifications de phase de l'alumine à l'introduction de l'ion NO_3^- dans l'oxyde d'aluminium..... 726

D. GRIGORIU şi M. BOGDAN,

Certains aspects du processus d'extraction résultant de la sélectivité de groupe et de série des dissolvants séléctifs..... 733

G. BOND

Les possibilités d'optimisation par programmation pendant la phase de grillage de la fabrication de l'acide sulphurique.. 738

C. CEAUŞELU,

L'Influence de la miniaturisation des appareils de mesurage et de réglage sur l'évolution de l'automatisation de l'industrie chimique 741

R. POPESCU, I. BLIDIŞEL et E. PAPA,

L'application de la méthode chromatographique de répartition à la détermination des coefficients d'activité de certains hydrocarbures dans divers dissolvants 746

DOCUMENTATION 751

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES .. 760

G h. F r u n z ă: **Aspects cinétiques dans la synthèse de l'acrylonitryle**

L'article présente quelques aspects de la cinétique de réaction dans la synthèse de l'acrylonitryle par la méthode de l'addition catalytique en phase liquide, afin d'établir sur la base du mécanisme de réaction et de certaines données expérimentales, les équations cinétiques pour les diverses étapes et directions possibles de développement du processus.

À partir de ces équations on fait la démonstration de l'expression mathématique de la vitesse de réaction à l'étape lente, décissive pour l'ensemble du processus. L'équation finale proposée est discutée et étayée par une série de données expérimentales du laboratoire et de la pratique industrielle, en la comparant à d'autres équations empiriques proposées dans la littérature. On confirme ainsi, la valabilité de l'équation finale et on indique sur sa base quelques voies à suivre pour l'amélioration des processus technologiques actuels de fabrication de l'acrylo-nitryle.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 711
C.D. 547.339.211:541.124

A. R h o e: **L'Hydrogénation des hydrocarbures aromatiques**

L'article s'occupe des plus importants aspects des réactions d'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques mono- et polycicliques. Des données récentes sur les aspects thermo-dynamiques et cinétiques de ces réactions sont aussi présentées, y compris sur l.'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques polycycliques, au sujet de laquelle il y a relativement peu de données et qui représente la base de beaucoup de processus modernes de la petrochimie et du traitement du brut.

On discute aussi le stade actuel des connaissances sur le mécanisme des réactions d'hydrogénation des hydrocarbures.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 716
C.D. 66.094.1:661.715.7

S. Ş e r b a n, M. B e g h e c e a n u, D. S a n d r u: **L'Obtention des cyanures solides**

L'article expose un procédé original pour l'obtention des cyanures solides des solutions. La méthode utilisée consiste dans l'évaporation et la dessiccation des solutions par dispersion dans un courant de gaz chauds obtenu par le mélange de gaz de combustion et d'air. On présente l'installation expérimentale, les expérimentations effectuées et on fait la discussion des résultats.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 723
C.D. 546.267:66.047.3

C. N i c u l e s c u, G. K a l m u ţ c h i, E. W e l t h e r, I. G h e j a n, D. H i l o h i, E. V a s i l a c h e: **L'Étude des modifications de phase de l'alumine à l'introduction de l'ion NO_3^- dans l'oxydes d'aluminium**

L'utilisation de l'alumine dans certains processus industriels nécessite son agglomération sous la forme de pastilles ou d'extrusés. Une pâte facilement extrudable est obtenue par le traitement de l'alumine hydratée avec les solutions de certains électrolytes, parmi lesquels, le plus largement utilisé est l'acide azotique.

Les auteurs présentent des données sur les modifications dans la composition de phase et la texture des alumines traitées avec des quantités différentes d'acide azotique. Ils ont constaté qu'en introduisant de l'acide azotique dans la proportion de 4—20% du poids de l'alumine noncalcinée on obtient de l'azotate d'aluminium. Celui-ci se décompose thermiquement en alumine gamma, en passant par les phases de bayerite et de böhmite. En même temps, la composition de phase des alumines, ainsi que leur texture subit d'importantes modifications: principalement, l'apparition d'une phase pseudoböhmienne qui par décomposition thermique conduit à la forme de basse température de l'alumine gamma. L'apparition du pseudoböhmite, plus compacts, fait que le volume des pores et la surface de ces alumine activées à 600°C diminue.

Le traitement par l'acide azotique dans la proportion de 4—20% par rapport à l'alumine fait augmenter la résistance mécanique des extrusés.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 726
C.D. 661.862.22:546.175—323

D. G r i g o i r i u, M. B o g d a n: **Certains aspects du processus d'extraction résultant de la sélectivité de groupe et de série des dissolvants sélectifs**

Pour le calcul des principaux critériums du processus d'extraction (sélectivité de groupe et de série et coefficients de distribution) il est nécessaire de connaître les coefficients d'activité des substances à séparer en dilution infinie dans les dissolvants respectifs.

Dans l'article on présente une série de coefficients d'activité de certaines hydrocarbures, calculés pas les auteurs ou tirés directement de la littérature sur la base desquels on calcule les valeurs caractéristiques du processus d'extraction mentionnées plus haut. L'analyse de ces données montre que pour la séparation des alkylonaphtalines des alkylobenzènes, le bioxyde de sulfo-héptane, s'avère le couple de dissolvants le plus efficace, tandis que le diéthylèneglycol est le moins indiqué des dissolvants. En même temps, l'interprétations des résultats obtenus permet aux auteurs de tirer une série de conclusions générales sur le processus d'extraction.

Rev. Chim. **18**, nr. 12, 1967, p. 733
C.D. 66.061.5:547.535

ORSZÁGOS MUZEUMI DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1983

O GLORIOASĂ ANIVERSARE

Se împlinesc în această lună — la 30 decembrie — două decenii de la proclamarea Republicii Populare Române, moment de însemnătate istorică considerabilă pentru destinele poporului nostru, act care a încununat lupta îndelungată și aspră a celor mai buni fii ai neamului, în frunte cu comuniștii, împotriva exploatării, pentru dreptate socială și progres.

În condițiile binecunoscute ale primilor ani postbelici, a creșterii nestăvilite a valului revoluționar al maselor de oameni ai muncii din țara noastră conduse de partid, înlăturarea monarhiei, cel mai puternic bastion al unui sistem politic și economic condamnat și compromis, a devenit o cerință obiectivă și indispensabilă din toate punctele de vedere. Așa cum arăta tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al C.C. al P.C.R. și președintele Consiliului de Stat „ democratizarea țării, mersul ei înainte întîmpinau rezistența partidelor claselor exploatatoare, a regelui și camarilei sale. A devenit imperios necesară răsturnarea monarhiei, care constituia o piedică în calea progresului social. Proclamarea Republicii Populare Române a însemnat începutul puterii democrat-populare, trecerea României într-o nouă etapă a dezvoltării sociale — etapa revoluției socialiste".

În această ultimă lună a celui de al doilea deceniu de Republică, pe care lucrările Conferinței Naționale a Partidului au încărcat-o cu noi și multiple semnificații istorice, poporul român liber și stăpîn pe destinele sale, privește cu îndreptățită mîndrie rezultatele remarcabile ale eforturilor sale, de la înălțimea care îi permite să vadă clar nu numai uriașul drum parcurs în această perioadă, ci și perspectiva luminoasă a anilor ce vin.

Bilanțul acestor douăzeci de ani este fără îndoială cea mai convingătoare dovadă a realizărilor economice și sociale din istoria României, rodul nemijlocit al aplicării de către partidul comunist a învățăturii marxist-leniniste la realitățile concrete ale țării noastre, în centrul căreia a stat și continuă să stea industrializarea ca bază a progresului economiei și culturii, ridicării nivelului de viață al poporului, dezvoltării multilaterale a societății, asigurării independenței și suveranității naționale.

Niciodată, în sbuciumata sa existență, țara noastră nu a cunoscut o perioadă de mai profunde transformări și înnoiri revoluționare ca în acești 20 de ani. La temelia tuturor acestor înfăptuiri se află dezvoltarea impetuoasă a industriei, care a fost înzestrată la un înalt nivel tehnic, devenind capabilă să valorifice bogatele resurse naturale ale țării. În aceste condițiuni, însăși structura industrială a țării s-a schimbat radical prin dezvoltarea prioritară a sectoarelor industriei grele, cele care asigură astăzi în proporții largi echiparea cu utilaje și instalații a întreprinderilor, mecanizarea și chimizarea agriculturii, dotarea transporturilor, creșterea producției și modernizarea industriei bunurilor de consum.

La începutul acestui an, volumul total al producției industriale a fost de 11 ori mai mare ca în 1938, ritmul mediu de creștere a acesteia situîndu-se în mod constant, de peste un deceniu. printre cele mai înalte din lume. Dinamismul economiei românești se oglindește convingător și în sporirea venitului național și a produsului social care au depășit, fiecare în parte, de 4,5 ori nivelul anului 1950. În acest fel, în cursul acestor două decenii, industria a devenit, pentru prima oară, ramura conducătoare a economiei, contribuind în 1966 în proporție de aproape 50 la sută la formarea venitului național.

În acest cadru, un exemplu concludent îl furnizează dezvoltarea spectaculoasă a industriei chimice a cărei producție a depășit din punct de vedere al ritmului de creștere atît producția industrială globală, cît și toate celelalte ramuri. În 1966 comparativ cu anul 1938, volumul producției chimice a fost de 43 ori mai mare, iar ritmul mediu anual de creștere în anii 1951 — 1966 de 22,3 la sută a fost de asemenea cu mult peste cel realizat pe ansamblul industriei.

Profunde transformări revoluționare au avut loc și în viața satului românesc. Cooperativizarea agriculturii, atragerea tuturor păturilor țărănimii pe făgașul socialismului a marcat rezolvarea uneia din cele mai complexe probleme social-economice ale societății românești — problema agrară. Mărturie a politicii juste a partidului în acest domeniu, a vastei sale munci politice și organizatorice, a priceperii și hărniciei țărănimii stau creșterea continuă a producției agricole, a rolului acesteia în economia națională, în satisfacerea nevoilor de consum ale populației. În acest context este cunoscut faptul că în cursul anului precedent s-a obținut cea mai mare producție agricolă din istoria României.

Printre cele mai de seamă cuceriri ale socialismului se înscrie ridicarea nivelului de trai material și cultural al populației, exprimat printre altele în creșterea salariului real în 1966 de 2,4 ori față de anul 1950, precum și în sporirea de peste 6,8 ori în aceeași perioadă a cheltuielilor statului pentru acțiuni social-culturale.

Cele două decenii care au trecut de la proclamarea Republicii, marile realizări obținute în anii construcției socialiste stau mărturie bogatei activități creatoare desfășurate de Partidul Comunist Român, faptului că acesta a știut să adopte strategia și tactica cerute de dezvoltarea socială a României, să asigure înaintarea neabătută pe calea noii orînduiri. Pilduitoare din acest punct de vedere sînt lucrările în cursul cărora s-a subliniat cu tărie faptul că „ realizările obținute în țara noastră în anii construcției socialiste sînt rodul creației conștiente a întregului popor român, a muncitorimii, țărănimii și intelectualității, a maselor largi de cetățeni fără deosebire de naționalitate, care au urmat neabătut politica partidului comunist, văzînd în ea expresia intereselor lor vitale, steaua călăuzitoare spre un viitor mai bun și mai fericit, spre prosperitatea României socialiste."

Raportul prezentat de tovarășul Nicolae Ceaușescu, prin care s-au deschis amplele dezbateri ale măsurilor de perfecționarea conducerii și planificării economiei naționale corespunzător condițiilor noii etape de dezvoltare socialistă a României, precum și principiile de bază ale îmbunătățirii organizării administrativ-teritoriale a României și ale sistematizării localităților rurale, se înscriu ca un moment de însemnătate istorică în evoluția în continuare a țării noastre pe drumul progresului economic și social.

Elaborarea în lumina obiectivelor stabilite de Congresul al IX-lea al partidului, documentele aprobate reprezintă un amplu program menit să determine un nou și puternic avînt al forțelor de producție, utilizarea cu rezultate maxime a resurselor materiale și de muncă ale țării, în condițiile promovării unei politici realiste, principiale, bazată pe aplicarea adevărurilor generale ale socialismului științific la împrejurările concrete din țara noastră, care să asigure soluționarea optimă a problemelor ridicate de dezvoltarea societății noastre socialiste.

Prin problematica lor cuprinzătoare, prin adîncimea analizei, documentele evidențiază odată mai mult preocuparea stăruitoare a partidului și statului de a găsi și aplica cele mai potrivite forme și metode de conducere și organizare a economiei, a întregii vieți sociale, astfel încît ele să reprezinte în fiecare etapă pîrghii eficiente în canalizarea eforturilor întregii națiuni spre realizarea obiectivelor fundamentale ale noii orînduiri. Tocmai de aceea, măsurile preconizate pe linia perfecționării conducerii și planificării, au în vedere stadiul actual al economiei românești, dezvoltarea ei în pas cu cerințele revoluției tehnico-științifice contemporane, ceea ce impune: îmbunătățirea substanțială a structurii industriei pe ramuri; angajarea fiecărei unități în circuitul economic cu toate resursele și rezervele ei interne; creșterea gradului de pregătire, de organizare și utilizare a forței de muncă; fundamentarea științifică a deciziilor economice, concomitent cu mărirea operativității în adoptarea și aplicarea lor; ridicarea gradului de adaptabilitate a întreprinderilor la cerințele tot mai diverse și în continuă schimbare ale producției și consumului; întărirea rolului stimulator al pîrghiilor economice, perfecționarea legăturilor dintre întreprinderi, astfel încît să sporească exigența, competența și răspunderea în tratarea și rezolvarea problemelor economice, în îndeplinirea obligațiilor lor contractuale.

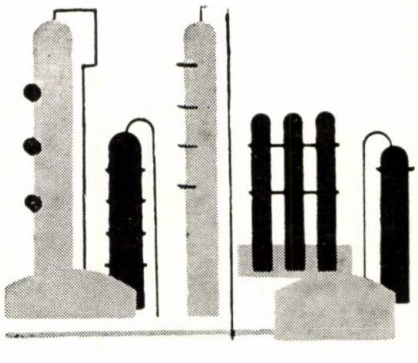
Ansamblul măsurilor aprobate de Conferința Națională a partidului urmărește ridicarea continuă a eficienței economice în industrie, construcții, agricultură, transporturi, circulația mărfurilor, în toate ramurile și întreprinderile. Asemenea unui fir roșu, din documentele elaborate se desprinde caracterul creator al soluțiilor preconizate, rod al cunoașterii riguros științifice a realităților țării, a legilor obiective care guvernează mersul societății, precum și respectarea strictă a principiilor fundamentale care călăuzesc întreaga noastră viață economică și de stat.

În acest cadru se înscriu prevederile referitoare la respectarea consecventă a centralismului democratic, aplicarea principiului conducerii și muncii colective, cointeresarea întreprinderilor în utilizarea rațională a mijloacelor materiale și bănești, incluzînd răspunderea pentru desfășurarea unei activități cît mai eficiente, folosirea cu maximum de randament a resurselor materiale și de muncă, îmbunătățirea neîntreruptă a raportului dintre rezultatele obținute și cheltuielile de muncă socială, apropierea conducerii de producție, intensificarea cercetării științifice și perfecționarea cadrului organizatoric și a formelor de activitate în acest domeniu. Pe această linie se reafirmă cu toată hotărîrea eficiența planificării ca metodă principală de conducere a întregii activități social-economice, creșterea continuă a rolului ei în procesul desăvîrșirii construcției socialiste. În acest context, este subliniat cu tărie principiul continuității în planificare, ca urmare a necesității unității diferitelor etape ale procesului construcției socialiste, implicînd elaborarea planurilor cincinale concomitent cu stabilirea direcțiilor principale de dezvoltare pe o perioadă mai îndelungată a economiei naționale și a întregii societăți, îmbinarea permanentă a activității de planificare curentă cu cea de perspectivă.

★

De o însemnătate considerabilă pentru traducerea în viață a vastului program economic aprobat de Conferință este sublinierea din raportul tovarășului Nicolae Ceaușescu potrivit căruia „măsurile de perfecționare a conducerii și planificării economiei pe care le dezbate Conferința Națională, se iau în condițiile în care economia noastră se află în plin avînt, cînd forțele de producție ale țării, productivitatea muncii și volumul producției industriale se dezvoltă în ritmuri ce se înscriu printre cele mai înalte din lume. Aceasta creează posibilitatea ca măsurile pe care le adoptăm să fie rezultatul unei îndelungate perioade de studiu, de consultări și totodată să le putem experimenta și aplica fără grabă, fără presiunea unor dificultăți economice, în mod treptat, după verificarea lor în practică — examenul decisiv care dă girul viabilității oricăror măsuri noi și cu atît mai mult al unui program economic de o asemenea amploare și cu asemenea repercusiuni asupra întregii noastre vieți sociale".

Conferința Națională a partidului ale cărei lucrări au fost urmărite cu un uriaș interes de întregul nostru popor, a trasat un vast program al activității în noile condiții ale organizării economiei naționale. Precedate de ample dezbateri publice, aceste lucrări au confirmat odată în plus grija nedezmințită pe care partidul o acordă atragerii nemijlocite a oamenilor muncii la elaborarea tuturor măsurilor pe care le inițiază pentru dezvoltarea social-economică a țării. Unitatea indisolubilă dintre partid, guvern și popor, mai puternică astăzi ca oricînd, oferă cea mai puternică chezășie a înaintării noastre victorioase spre progres, pentru înfăptuirea politicii partidului de dezvoltare multilaterală a patriei, pentru întărirea și înflorirea națiunii noastre socialiste, a României.



Gh. Frunză

ASPECTE CINETICE ÎN SINTEZA ACRILONITRILULUI

Descoperirea și prima sinteză a acrilonitrilului o datorăm lui G h. M o u r e u (1893) care, deshidratînd cu pentaoxid de fosfor etilencianhidrina și apoi acrilamida, obține substanța care, mai tîrziu, prin proprietățile ei, multiplele domenii de utilizare și perspectivele permanente de dezvoltare, se va dovedi unul dintre cei mai valoroși monomeri cunoscuți.

Utilizarea industrială a acrilonitrilului începe în anul 1930, cînd în calitate de copolimer al butadienei intră în fabricarea unor cauciucuri sintetice superioare: Perbunan, Butapren în S.U.A., Bunan în Germania etc. După cel de-al II-lea război mondial acrilonitrilul ca atare sau copolimerizat cu alți monomeri (clorura de vinil, acrilatul de metil etc.) intră în fabricarea fibrelor sintetice și a unor materiale plastice. Acest domeniu îl consacră definitiv, determinîndu-i o vertiginoasă dezvoltare.

Printre principalele procedee industriale de fabricare a acrilonitrilului care s-au impus, sinteza directă din acetilenă și acid cianhidric continuă să fie actuală, paralel cu dezvoltarea procedeelor prin amoxidarea catalitică eterogenă a propilenei, mult superioare din punct de vedere economic. Recent, aceste două procedee, fără a influența actualul echilibru al concurenței, au înregistrat două îmbunătățiri importante: procedeul sintezei directe va dispune de acetilenă mai ieftină, ca urmare a îmbunătățirii randamentului la instalațiile de cracare a gazului metan, pînă la 95% [1], iar reducerea electrolitică a acrilonitrilului la adiponitril a permis ca procedeul prin amoxidarea propilenei să devină o cale mult mai ieftină decît cea anterioară pentru obținerea nylonului 6—6, pe ruta: ACN → adiponitril → acid adiptic + hexametilendiamină → nylon 6—6.

Procedeul sintezei directe este cunoscut și aplicat de mult timp, dar mecanismul și cinetica de reacție nu au fost încă complet elucidate. Explicația constă în lipsa unei metode corespunzătoare de măsurare a vitezei acestui tip de reacție, în imposibilitatea determinării analitice a tuturor componenților soluției complexe de catalizator, a intermediarilor de reacție, precum și în dificultăți la manipularea și dozarea exactă a acidului cianhidric.

Menționăm de asemenea și lipsa în literatura de specialitate a unei metode generale de calcul cinetic al vitezelor pentru reacția dintre două gaze cu solubilități net diferite, într-un catalizator lichid, cadrul general de plasare a sintezei acrilonitrilului. În prezenta lucrare se propune ca, pe baza unui mecanism de reacție prezentat într-un studiu anterior [2] și a unor date experimentale, să se stabilească ecuațiile cinetice ale vitezei de reacție pentru diferitele etape posibile ale procesului, pentru procesul în ansamblu, prin determinarea vitezei celei mai lente, determinante pentru proces. Relațiile obținute vor fi confruntate cu datele experimentale confirmate de practica industrială și de lucrări publicate recent.

1. Cinetica procesului. Considerații teoretice și date experimentale

Sinteza acrilonitrilului este un proces de cataliză omogenă în fază lichidă, care se desfășoară conform unor reacții consecutive de adiție heterolitică, decurgînd cu viteze diferite și cu formarea unor compuși intermediari activi între reactanți, acetilena și acidul cianhidric și elementul activ al catalizatorului-clorura cuproasă [2].

Catalizatorul este de fapt o soluție complexă acidă de clorură cuproasă și cloruri alcaline în solvenți apoși sau neapoși, la care se adaugă diverși activatori, inhibitori sau solubilizanți. Reactanții sînt puși în contact cu soluția catalitică în sisteme de reacție, din care produsele de reacție sînt apoi preluate și prelucrate pînă la o puritate satisfăcătoare.

Succesiunea de reacții care duc la formarea acrilonitrilului poate fi prezentată global prin trei reacții principale consecutive, care decid cinetica procesului [2].

$$HC{\equiv}CH + CuCl \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix} \overset{\oplus}{C}H{-}\overset{\oplus}{C}H \\ \ominus\downarrow \\ Cu{-}Cl \end{matrix} \qquad (1,\ 2)$$

și:

$$\begin{matrix} \overset{\oplus}{C}H{-}\overset{\oplus}{C}H \\ \ominus\downarrow \\ Cu{-}Cl \end{matrix} + HCN \xrightarrow{k_2} \underset{ACN}{H_2C = CH{-}CN} + CuCl \qquad (3)$$

De remarcat că intermediarul activ amfionic cuproacetilenic format în reacția (1) și descompus prin reacția (2) se poate stabiliza prin eliminarea unui proton.

$$\begin{bmatrix} CH{=}\overset{\oplus}{C}H{-} \\ \ominus\downarrow \\ Cu{-}Cl \end{bmatrix} \rightleftarrows \begin{matrix} C{\equiv}CH \\ \downarrow \\ Cu{-}Cl \end{matrix} + H^+$$

Se lămurește astfel un fenomen semnalat de N e u w l a n d [3] și constatat experimental, și anume scăderea rapidă a *p*H-ului soluției de catalizator în momentul introducerii acetilenei. Mediul acid inițial

al soluției menține acest echilibru deplasat spre dreapta, astfel că în soluția de catalizator se pare că coexistă ambele forme.

Intermediarul cuproacetilenei format în reacția (1) nu poate fi izolat; încercări în acest sens au fost făcute de mai mulți cercetători, fără însă a da rezultate. Intermediarul nu poate exista decît în mediul și condițiile reacției și, deși aflat în concentrații mici (prin faptul că se consumă rapid), are un rol esențial în desfășurarea procesului.

Din punct de vedere cinetic, procesele care decurg în etape pot avea viteze și ordine diferite, iar procesul sintezei directe a acrilonitrilului corespunde acestui punct de vedere [6]. Viteza globală a procesului va fi determinată de cea mai lentă reacție din succesiunea de reacții care duc la formarea produsului.

Pentru stabilirea teoretică a vitezei și a ordinului de reacție se va aplica procedeul cinetic cunoscut sub denumirea de „metoda stării staționare".

Expresia vitezelor de reacție pentru ecuațiile (1), (2) și (3) este:

$$v_1 = k_1\,[HC{\equiv}CH]\cdot[CuCl] \tag{4}$$

$$v_2 = k_{-1}\left[\begin{matrix}HC{=}\overset{\oplus}{C}H\\ \ominus\downarrow\\ Cu{-}Cl\end{matrix}\right] \tag{5}$$

$$v_3 = k_2\left[\begin{matrix}HC{=}\overset{\oplus}{C}H\\ \ominus\downarrow\\ Cu{-}Cl\end{matrix}\right]\cdot[HCN] \tag{6}$$

Viteza reală de formare a intermediarului cuproacetilenic, cel care condiționează desfășurarea procesului, este egală cu diferența dintre vitezele reacțiilor de formare și de consum:

$$\frac{d\left[\begin{matrix}HC{=}\overset{\oplus}{C}H\\ \ominus\downarrow\\ Cu{-}Cl\end{matrix}\right]}{dt} = v_1 - (v_2 + v_3) \tag{7}$$

Intermediarul activ este extrem de nestabil, deci foarte reactiv; el se consumă imediat ce se formează, iar concentrația sa în amestec este foarte mică. Variația acestei concentrații este deci și ea foarte mică. După începerea reacției concentrația intermediarului devine staționară, și în consecință și variația ei în raport cu timpul este nulă:

$$\frac{d\left[\begin{matrix}HC{=}\overset{\oplus}{C}H\\ \oplus\downarrow\\ Cu{-}Cl\end{matrix}\right]}{dt} = 0 \tag{8}$$

Ecuația (7), după înlocuirile corespunzătoare, devine:

$$k_1[HC{=}CH]\cdot[CuCl] = k_{-1}\left[\begin{matrix}HC{=}\overset{\oplus}{C}H\\ \ominus\downarrow\\ Cu{-}Cl\end{matrix}\right] + k_2\left[\begin{matrix}HC{=}\overset{\oplus}{C}H\\ \ominus\downarrow\\ Cu{-}Cl\end{matrix}\right]\cdot[HCN] \tag{9}$$

și de aici rezultă:

$$\left[\begin{matrix}HC{=}\overset{\oplus}{C}H\\ \ominus\downarrow\\ Cu{-}Cl\end{matrix}\right] = \frac{k_1\,[HC{\equiv}CH]\cdot[CuCl]}{k_{-1} + k_2\,[HCN]} \tag{10}$$

Datorită reactivității deosebit de mari a intermediarului cuproacetilenic, acumularea sa în proces este practic nulă și se poate considera că viteza dispariției acetilenei prin consum în proces este egală cu viteza formării acrilonitrilului (ecuația 3).

Deci, se poate scrie:

$$-\frac{d\,[HC{=}CH]}{dt} = \frac{d\,[ACN]}{dt} \tag{11}$$

Viteza formării ACN, conform ecuației 3, este:

$$\frac{d\,[ACN]}{dt} = k_2\left[\begin{matrix}HC{=}\overset{\oplus}{C}H\\ \ominus\downarrow\\ Cu{-}Cl\end{matrix}\right][HCN] \tag{12}$$

Înlocuind în această relație valoarea concentrației intermediarului (ecuația 10), se obține:

$$\frac{d\,[ACN]}{dt} = \frac{k_1[k_2\,[HC{\equiv}CH]\cdot[CuCl]\cdot[HCN]}{k_{-1} + k_2\,[HCN]}, \tag{13}$$

expresia generală a vitezei de reacție pentru formarea acrilonitrilului, în care intră toți factorii prezenți la desfășurarea etapelor procesului.

Analizînd ecuația (13) din punctul de vedere al vitezelor de desfășurare posibile pentru fiecare etapă a procesului, definit de succesiunea de reacții (1), (2), (3), se observă că există următoarele alternative:

1. Viteza de reacție a intermediarului cuproacetilenic cu acidul cianhidric este mică în comparație cu retransformarea (descompunerea) acestuia în substanțele inițiale.

Deci:

$$V_3 << V_2$$

Rezultă că:

$$k_2\left[\begin{matrix}HC{=}\overset{\oplus}{C}H\\ \ominus\downarrow\\ Cu{-}Cl\end{matrix}\right]\cdot[HCN] << k_{-1}\left[\begin{matrix}HC{=}\overset{\oplus}{C}H\\ \ominus\downarrow\\ Cu{-}Cl\end{matrix}\right]$$

sau

$$k_2\cdot[HCN] << k_{-1}$$

Termenul al II-lea fiind net preponderat, ecuația (13) devine:

$$\frac{d\,[ACN]}{dt} = \frac{k_1\cdot k_2}{k_{-1}}\cdot[HC{\equiv}CH]\,[CuCl]\cdot[HCN] \tag{14}$$

Ar rezulta că viteza globală a procesului este exprimată de ecuațiile de echilibru (1, 2). Aplicînd legea acțiunii maselor la această ecuație, rezultă:

$$k_1\,[HC{\equiv}CH]\,[CuCl] = k_{-1}\left[\begin{matrix}CH{=}\overset{\oplus}{C}H\\ \ominus\downarrow\\ Cu{-}Cl\end{matrix}\right]_{ech.}$$

sau:

$$\left[\begin{matrix}CH{=}\overset{\oplus}{C}H\\ \ominus\downarrow\\ Cu{-}Cl\end{matrix}\right]_{ech.} = \frac{k_1}{k_{-1}}\,[HC{\equiv}CH]\cdot[CuCl] \tag{15}$$

La această alternativă se poate afirma că concentrația de echilibru a intermediarului cuproacetilenic, în masa de reacție, determină viteza globală a procesului, de asemenea și viteza V_3 (ecuația 3), în care

acest factor predomină. Aceasta se observă și înlocuind ecuația (15) în ecuația (14):

$$\frac{d\,[ACN]}{dt} = k_2 \left[\begin{matrix} CH{=}\overset{\oplus}{C}H \\ \ominus\downarrow \\ Cu{-}Cl \end{matrix}\right]_{ech.} \cdot [HCN] \qquad (16)$$

Se poate afirma că alternativa expusă nu este cea reală. Ea este infirmată de practica procedeului. Experimental s-a dovedit că intermediarul activ cuproacetilenic nu poate fi izolat din catalizator și nici nu poate fi decelat analizei, de unde rezultă că el se consumă extrem de rapid. Nu poate fi deci vorba de o concentrație de echilibru a acestuia.

2. O a doua alternativă este aceea ca viteza de descompunere a intermediarului cuproacetilenic în substanțele inițiale V_2 să fie de același ordin de mărime cu viteza de transformare a intermediarului în acrilonitril (V_3). În acest caz se poate scrie:

$$V_2 = V_3$$

și:

$$k_{-1} \left[\begin{matrix} HC{=}\overset{\oplus}{C}H \\ \ominus\downarrow \\ Cu{-}Cl \end{matrix}\right] = k_2 \left[\begin{matrix} HC{=}\overset{\oplus}{C}H \\ \ominus\downarrow \\ Cu{-}Cl \end{matrix}\right] \cdot [HCN] \qquad (17)$$

deci:

$$k_{-1} = k_2\,[HCN].$$

Corelînd această relație la ecuația generală (ecuația 13), se observă că reacția de formare a acrilonitrilului nu mai este precis definită. Ea este de un ordin simplu față de acetilenă și clorură cuproasă, nu însă față de acidul cianhidric, și deci ordinul global de reacție este fracționar. O ecuație generală care ar reprezenta procesul din punct de vedere cinetic, în această alternativă, ar putea fi:

$$\frac{d\,[ACN]}{dt} = k\,[HC \equiv CH] \cdot [CuCl] \cdot [HCN]^n \qquad (18)$$

În această ecuație n trebuie să fie un număr fracționar, și ordinul global al reacției de asemenea fracționar.

Argumente de ordin experimental, precum și date din practica industrială pledează însă contra unei ecuații de această formă, și, așa cum se va vedea în continuare, ordinul reacției principale de formare a acrilonitrilului este un număr întreg, bine definit.

3. În sfîrșit, o ultimă alternativă pornește de la premisa plauzibilă și confirmată experimental a reactivității extrem de mari a intermediarului cuproacetilenic. Acesta reacționează rapid cu acidul cianhidric sau cu orice grupare nucleofilă prezentă [2], astfel că viteza acestei reacții (ecuația 3) este mult mai mare decît cea de descompunere (ecuația 2) în acetilenă și clorură cuproasă. Deci:

$$V_3 >>> V_2$$

sau:

$$k_2 \left[\begin{matrix} HC{=}\overset{\oplus}{C}H \\ \ominus\downarrow \\ Cu{-}Cl \end{matrix}\right] \cdot [HCN] >>> k_{-1} \left[\begin{matrix} HC{=}\overset{\oplus}{C}H \\ \ominus\downarrow \\ Cu{-}Cl \end{matrix}\right]$$

sau:

$$k_2\,.\,[HCN] >>> k_{-1}$$

În ecuația (13) se poate neglija termenul k_{-1}, obținîndu-se ecuația:

$$\frac{d\,[ACN]}{dt} = k_1\,[HC \equiv CH] \cdot [CuCl] \qquad (19)$$

La această alternativă se poate conchide că intermediarul activ cuproacetilenic reacționînd rapid cu acidul cianhidric, viteza globală a procesului este dată numai de viteza de formare a intermediarului (ecuațiile 1 și 4), care este o reacție determinantă de viteză.

Procesul în ansamblu este de ordinul doi, față de acetilenă și clorura cuproasă, și nu depinde de concentrația acidului cianhidric.

Determinări experimentale și practica industrială au demonstrat valabilitatea acestei relații și aplicabilitatea deplină la procesul de sinteză a ecuației cinetice (ecuația 10). Ea este utilizată de majoritatea cercetătorilor în abordarea cinetică sau tehnologic aparativă a acestei reacții [5].

Într-o instalație experimentală simplă cu flux discontinuu și apoi continuu, S p i l l a n e și K o o n s, de la societatea Monsanto din S.U.A. [4], menținînd constante concentrațiile de acetilenă și pe cele de clorură cuproasă, au încercat să obțină date practice care să verifice ecuațiile cinetice ale procesului. Ei au obținut o ecuație de ordinul unu față de acidul cianhidric, de forma:

$$\frac{d\,[ACN]}{dt} = k_1 \cdot C_{HCN}$$

Pentru o concentrație de 38% gr. CuCl în catalizator, la 1 ata și 16 ml/min acetilenă, la 90°C, s-a calculat constanta de viteză a ecuației, obținîndu-se valoarea:

$$k_1 = 1{,}087 \cdot h^{-1}$$

Rezultatele experimentale care au stat la baza acestui calcul sînt prezentate în figura 1, din care

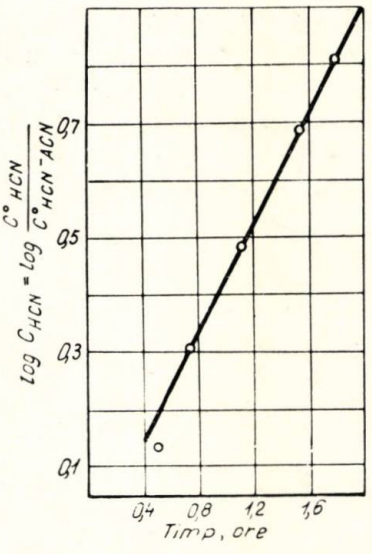


Fig. 1. Variația concentrației de acid cianhidric, funcție de timp:
C_2H_2 = 16 Nml/min; CAT = 25 CC; T = 90°C; C^0_{HCN} = 0,01 ml.

rezultă alura variației corespunzătoare ecuației propuse. De remarcat că autorii au menținut constantă concentrația clorurii cuproase și a acetilenei din reacție.

Pentru stabilirea unei dependențe de ordinul doi, aceiași autori au urmărit variația vitezei de reacție, menținînd constantă doar concentrația de clorură cuproasă din catalizator, și au propus o ecuație de ordinul doi, de forma:

$$\frac{d\,[ACN]}{dt} = k_2' \cdot C_{C_2H_2} \cdot C_{HCN}$$

De remarcat că dificultățile legate de imposibilitatea variației exacte continue a debitului de acid cianhidric, precum și de nedeterminarea produselor secundare formate în proces au permis obținerea unor date insuficient de concludente și nefinalizate.

Menținînd constantă concentrația de acid cianhidric la o valoare stabilită ca optimă pentru formarea acrilonitrilului și minimă pentru produsele secundare derivate din acetilenă, apare o ecuație similară aceleia stabilite prin calcul teoretic:

$$\frac{d\ ACN}{dt} = k_2'' \cdot C_{C_2H_2} \cdot C_{CuCl}$$

Urmărindu-se efectul concentrației de CuCl în catalizator asupra vitezei de reacție, s-a stabilit că în domeniul cuprins între 3,4 și 5,4 moli CuCl/1. cat., constanta vitezei de reacție de ordinul doi este riguros constantă [4]:

$$k_2'' = 5{,}50.\ 10^{-5}\ \text{l/mol. s (la 90°C).}$$

O relație generală propusă de aceiași autori, care dă valoarea constantei vitezei de reacție de ordinul doi la 90°C, în funcție de celelalte variabile care intervin în proces, este:

$$k_2 = 0{,}1628 \cdot e^{-\left[\frac{6{,}54}{F} - \frac{25{,}0}{0{,}0703 \cdot P_{C_2H_2}}\right]}\ \text{l./mol. s.}$$

în care:

F reprezintă debitul de acetilenă, N ml/min;
P — presiunea parțială a acetilenei în amestec, kg/cm².

Urmărindu-se efectul temperaturii asupra reacției de formare a acrilonitrilului s-au obținut datele prezentate în figurile 2 și 3. Se observă influența negativă

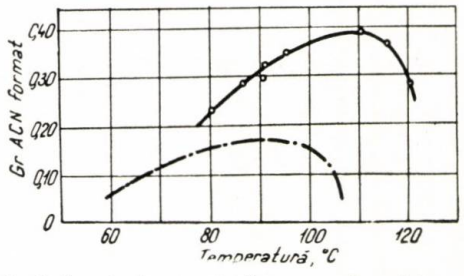


Fig. 2. Influența temperaturii asupra formării acrilonitrilului:
I C_2H_2 — p = 1 ata;
II C_2H_2 — p = 2 ata;
Debit: 150 Nml/min.

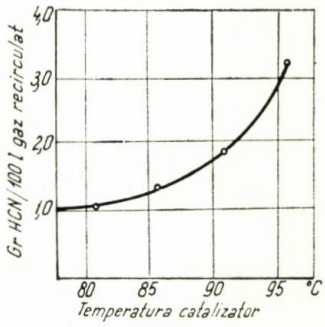


Fig. 3. Influența temperaturii asupra conținutului de acid cianhidric desorbit din catalizator.

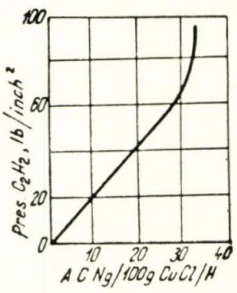


Fig. 4. Influența presiunii acetilenei în formarea acrilonitrilului:
Debit gaz: 6 Nl/min;
cat = 3,5% CuCl;
$K_2' = 1{,}16 \times 10^{-3}$ l/mol s.

a temperaturilor mari care, deși măresc viteza de reacție (crescînd valoarea lui k_2 conform ecuației lui Arrhenius), nu compensează efectul unor solubilități mai mici ale celor doi reactanți în catalizatorul lichid.

Efectul presiunii cunoscut și verificat în practica industrială a fost urmărit, de asemenea, prin creșterea treptată a presiunii acetilenei la debite constante, obținîndu-se o variație de forma celei prezentate în figura 4. Se înțelege că creșterea presiunii determină în primul rînd creșterea concentrației de gaz dizolvat în catalizatorul lichid conform legii lui Henry. Valoarea constantei lui Henry în condițiile utilizării acetilenei într-o instalație industrială a fost găsită prin calcul. Ea este [5]:

$$H_{C_2H_2} = 3{,}61 \times 10^{-2}\ \text{m}^3.\ \text{at/kmol la 90°C.}$$

Pentru acidul cianhidric în aceleași condiții s-a găsit valoarea:

$$H_{HCN} = 0{,}3 \times 10^{-2}\ \text{m}^3.\ \text{at/kmol.}$$

În condițiile tehnologice industriale s-a constatat că productivitatea medie realizată depinde de eficacitatea sistemului de reacție și oscilează în jurul valorii de:

$$p = 30\text{—}40\ \text{g acrilonitril/l. catalizator. h. at. } C_2H_2$$

sau raportat la clorura cuproasă:

$$p = 0{,}02\text{—}0{,}03\ \text{g. ACN/g CuCl . h . at. } C_2H_2$$

Practica tehnologică industrială argumentează, de asemenea, faptul că procesul de formare a acrilonitrilului decurge, din punct de vedere cinetic, conform unei ecuații de ordinul doi, de forma celei propuse anterior. Astfel se constată următoarele aspecte:

1. Cantitatea de acrilonitril format în proces crește direct proporțional cu concentrația catalizatorului în ioni de cupru monovalent, Cu^+, deci cu creșterea factorului [Cu — Cl] din ecuația (19).

2. Cantitatea de acrilonitril format în proces este determinată de concentrația în acetilenă a gazelor de reacție, respectiv de presiunea sistemului sau mai precis de presiunea parțială a acetilenei în amestecul

de gaze de reacție. Presiunea în ultimă instanță mărește factorul [CH ≡ CH] din ecuația (19). Legat de acest aspect s-a constatat influența negativă a diluării cu gaz inert a gazelor de reacție care are ca urmare scăderea presiunii parțiale a acetilenei și deci a aceluiași factor conținut în ecuația (19).

3. Conversia totală în produse de reacție nu este influențată de acidul cianhidric introdus în sistem (dacă nu se depășește limita la care are loc dezactivarea). Rezultă că creșterea factorului HCN nu influențează procesul respectiv în relația care definește cinetic procesul, nu apare factorul [HCN] sau vreunul derivat din acesta. S-a constatat că scăderea conținutului de HCN nu scade capacitatea de reacție a sistemului, ci doar mărește cantitatea de produse secundare, ca: monovinilacetilena, acetaldehida etc., în proces, ca urmare a reacției intermediarului activ cuproacetilenic cu alte grupări nucleofile prezente: ioni acetilură $^{-}$[:C ≡ CH], ioni hidroxili $^{-}$:OH etc. [2].

4. O alimentare exagerată cu acid cianhidric are ca efect scăderea activității catalizatorului datorită formării cianurii cuproase CuCN, sau a unor complecși de forma $[Cu(CN)_2]H$ sau $[Cu(CN)_2]K$. Formarea acestor produse secundare are ca prim efect scăderea concentrației clorurii cuproase din catalizator, respectiv micșorarea factorului [CuCl] din ecuația (19).

5. Creșterea *p*H-ului prin scăderea în timp a concentrației de HCl în catalizator are în final (prin micșorarea solubilității CuCl) același efect arătat la punctul anterior: scăderea factorului [CuCl] din ecuația (19).

6. Acumularea în soluția de catalizator a produselor de reacție capabile să complexeze clorura cuproasă și să diminueze formarea complexului activ intermediar are ca efect, de asemenea, scăderea vitezei de reacție.

7. Imposibilitatea de izolare sau de decelare analitică a intermediarului cuproacetilenic atestă faptul că acesta se consumă extrem de rapid în proces fie în direcția formării produsului util, acrilonitrilul, în cazul menținerii condițiilor optime de formare a acestuia, fie în direcția formării produselor secundare, în cazul nerespectării acestor condiții.

8. Procesul tehnologic trebuie să se conducă astfel încît să se asigure în permanență un conținut constant de acid cianhidric în catalizator. Mărimea acestei valori este o caracteristică a fiecărui sistem în parte și este decisă de capacitatea de absorbție a aparatului de reacție, de caracteristicile sale constructive. În general, conținutul de acid cianhidric al catalizatorului oscilează între 0,4 și 0,6 mol HCN/l catalizator. Această valoare este respectată de majoritatea instalațiilor.

2. Concluzii

Din cele prezentate în partea a II-a a acestei lucrări reiese corespondența satisfăcătoare dintre rezultatele obținute prin deducerea teoretică a vitezei de reacție și datele practice obținute în instalații de laborator și industriale. Rezultă astfel că sinteza acrilonitrilului prin procedeul adiției catalitice în faza lichidă este o reacție de cataliză omogenă care decurge cu o viteză exprimată de ecuația cinetică de ordinul doi, de forma:

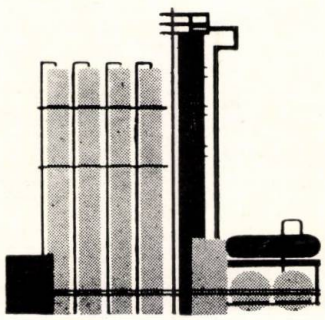
$$\frac{d\,[ACN]}{dt} = k_2\,[HC \equiv CH]\,[CuCl]$$

Este de așteptat ca acționînd în mod corespunzător asupra factorilor care intră în această expresie a vitezei de reacție să se obțină îmbunătățiri importante ale procesului.

În primul rînd este necesară mărirea concentrațiilor clorurii cuproase și a acetilenei prin găsirea unor condiții optime în catalizatorul lichid. Astfel, utilizarea unor solvenți eficace, adaosul unor agenți solubilizanți capabili să mărească concentrația de CuCl din soluție, precum și asigurarea unor presiuni parțiale ridicate ale acetilenei concomitent cu găsirea unor inhibitori pentru explozibilitatea acesteia pot crește actuala eficacitate a procedeului.

Bibliografie

1. Donald, F. Orhmer, În: Chim. Ind., **93**, nr. 3, mart. 1965, p. 205–213.
2. Frunză, Gh. În: Rev. Chim., **17**, nr. 3, mart. 1966, p. 131.
3. Nieuwland, J. A. și Vogt, R. R.: Chemistry of Acetylene A.C.S. Monograph nr. 99, 1945, p. 161.
4. Spellane, L. J. și Koons, R. E. În: Chem. Eng. Progr., **62**, nr. 5, mai 1966, p. 92–98.
5. Matarhe, S. Asupra funcționării instalațiilor de sinteză a acrilonitrilului de la U.F.S.-Săvinești. Lucrare internă, 1966, p. 17.
6. Reutov, O. A. Probleme teoretice ale chimiei organice, Ed. Academiei R.P.R., București, 1964.



A. Rhoe

REACȚII DE HIDROGENARE A HIDROCARBURILOR AROMATICE. NOTA II

1. Echilibre chimice

Reacțiile de hidrogenare-dehidrogenare a hidrocarburilor aromatice sînt reacții reversibile. Poziția echilibrului este influențată de structura chimică a hidrocarburii saturate și a celei aromatice, de temperatură, de presiunea totală și de presiunile parțiale ale hidrocarburii și hidrogenului.

Pentru benzen, energiile libere de hidrogenare, pentru treptele indicate mai jos, sînt date în tabela 1 [4]:

$$C_6H_6 + H_2 \xrightarrow{(a)} C_6H_8 + H_2 \xrightarrow{(b)} C_6H_{10} + H_2 \xrightarrow{(c)} C_6H_{12}$$

$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{(d)} C_6H_{12}$$

După cum se vede, ciclohexadiena este un intermediar instabil din punct de vedere termodinamic pe tot domeniul de temperaturi. Energiile libere indicate în tabela 1 sînt în bună concordanță cu rezultatele unui studiu [5] care determină, pentru echilibrul reacției benzen-hidrogen-cicliohexan, o valoare $Kp = 7{,}36$ la 256°C și, corespunzător, o variație a energiei libere de 2 100 cal.

Tabela 1

ENERGIILE LIBERE DE HIDROGENARE A BENZENULUI, PE ETAPE [4]

T, °K	Δ F, kcal			
	a	*b*	*c*	*d*
298,16	13,2	—17,9	—18,7	—23,44
400	15,7	—14,8	—15,2	—14,35
550	19,6	—10,2	—9,4	0,0
700	23,5	—5,5	—4,4	13,62
1 000	31,3	4,2	6,2	41,37

Echilibrul reacțiilor de hidrogenare a toluenului la diferite temperaturi și presiuni este indicat în figura 1 [6].

O importanță deosebită prezintă hidrogenarea hidrocarburilor aromatice cu două sau mai multe cicluri, avîndu-se în vedere faptul că în principal acestea sînt cele care sînt afectate în procesele de rafinare prin hidrogenare, procese care au cunoscut o dezvoltare foarte mare în ultimul timp.

În figura 2 [7] sînt date constantele de echilibru pentru reacțiile de hidrogenare ale unor hidrocarburi aromatice biciclice și policiclice. După cum se vede, la o anumită temperatură, reacția de hidrogenare este mai avansată pentru hidrogenarea primului ciclu aromatic, decît pentru hidrogenarea celui de-al doilea ciclu, la hidrocarburile biciclice (explicația se va da

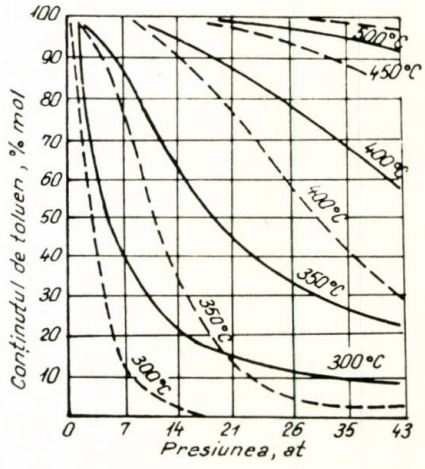


Fig. 1. Echilibrele de hidrogenare — dehidrogenare ale toluenului și metilciclohexanului la diferite temperaturi și presiuni [6]:
— fără adaos de hidrogen; ... la diluție infinită de hidrogen.

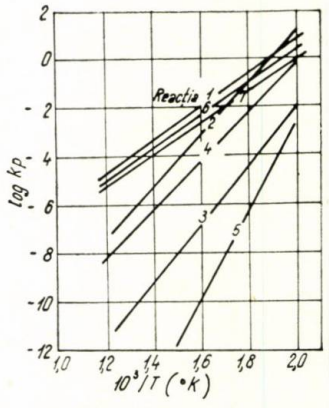


Fig. 2. Constante de echilibru ale reacțiilor de hidrogenare ale unor hidrocarburi aromatice [7]:

Reacția
1. Naftalină + 2 H_2 ⇌ tetralină
1. A. Alchilnaftalină + 2 H_2 ⇌ alchiltetralină
1. B. Dialchilnaftalină + 2 H_2 ⇌ dialchiltetralină
2. Tetralină + 3 H_2 ⇌ decalină
3. Fenantren + 4 H_2 ⇌ sim octahidrofenantren
4. Sim Octahidrogenantren + 3 H_2 ⇌ perhidrofenantren
5. Crisen + 6 H_2 ⇌ dodecahidrocrisen.

la capitolul călduri de reacție); comparînd hidrogenarea naftalinei cu a derivaților mono- și disubstituiți, se constată că grupele alchilice deplasează echilibrul spre hidrocarbura aromatică.

În cazul hidrocarburilor aromatice bi-și policiclice, stabilirea constantelor de echilibru ale reacțiilor de hidrogenare este ușurată de faptul că proprietățile diferă puțin de la materie primă la produs [7].

În figura 3 sînt date echilibrele naftalină — tetralină — hidrogen și cele pentru derivații dialchilați corespunzători, funcție de temperatura și presiunea parțială a H_2 [7], aceste date fiind în concordanță cu rezultatele obținute experimental [8]. După cum s-a menționat, prezența grupelor alchilice deplasează echilibrul de hidrogenare. În aceleași condiții de temperaturi și presiune, raportul N_T/N_N este de circa șase ori mai mare la naftalină decît la dialchilnaftaline. Această observație este importantă avîndu-se în vedere faptul că, în general, fracțiunile de produse petroliere supuse hidrogenării conțin hidrocarburi aromatice cu catene alchilice.

În figura 4 se dau [7] echilibrele naftalină—decalină — hidrogen în funcție de temperatură și de presiunea parțială a hidrogenului. La temperaturi mari și presiuni parțiale mici de hidrogen este favorizată formarea de tetralină. La temperaturi scăzute, sau la presiuni mari de hidrogen echilibrul este deplasat spre formare de decalină. Variația cu presiunea a poziției echilibrului reacției de hidrogenare a naftalinelor la tetraline este mică (proporțională cu pătratul presiunii hidrogenului), iar variația corespunzătoare a echilibrului de hidrogenare a naftalinelor la decaline este mare (cu puterea a cincea a presiunii hidrogenului).

În general se consideră că apariția, în condiții de hidrogenare moderate, a unei concentrații mari de tetraline se datorește unor diferențe de viteze de reacție, și nu echilibrelor termodinamice [8,9,10].

Pentru fenantren, datele experimentale [8] indică o limitare termodinamică a hidrogenării primului ciclu la temperaturi de peste 370°C și presiuni sub 70 atm. Conversia fenantrenului la octahidrofenantren, la temperaturi de 400°C și presiuni de hidrogen sub 100 at, este mică.

În general, hidrogenarea primului ciclu al hidrocarburilor aromatice este limitată din punct de vedere termodinamic și impune lucrul la temperaturi sub 400°C, în afară de cazul cînd se lucrează la presiuni mari de hidrogen (peste 70 atm). Cu creșterea presiunii crește conversia la hidrocarburi complet saturate.

2. Călduri de hidrogenare

Căldura de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice este direct legată de stabilizarea moleculei prin delocalizarea electronilor pe ciclu (conjugare) [2, 26]. Căldura de hidrogenare a benzenului este de 49,8 kcal/mol, cu 36 kcal/mol mai mică decît căldura de hidrogenare a unei hidrocarburi nesaturate echivalente cu trei legături duble neconjugate (85,8 kcal/mol). Din cauza energiei de conjugare mari, hidrogenarea primei duble legături (benzen-ciclohexadienă) este endotermă (5,6 kcal/mol) și numai hidrogenarea ciclohexadienei la ciclohexenă și a ciclohexenei la ciclohexan sînt exoterme (26,8 și 28,59 kcal/mol).

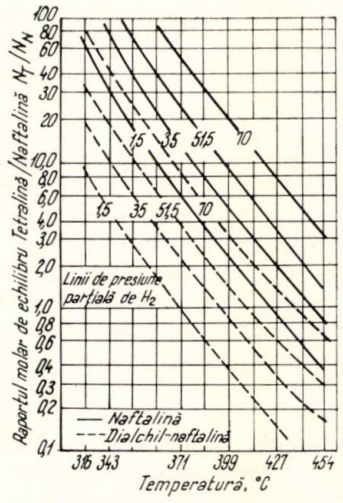


Fig. 3. Echilibre termodinamice naftalină—tetralină—hidrogen [7].

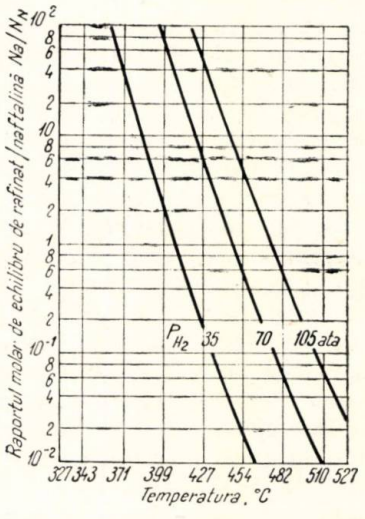


Fig. 4. Echilibre termodinamice naftalină — decalină — hidrogen [7].

Substituirea unor grupe alchil la nucleul benzenic duce la o scădere mică a căldurii de hidrogenare ($-\Delta H$ la 82°C pentru etilbenzen este de 48,9 kcal/mol, iar pentru ortoxilen 47,3 kcal/mol.)

Energia de conjugare a naftalinei (61 kcal/mol) este mai mică decît dublul energiei de conjugare a benzenului (72 kcal/mol). Această stabilitate mai mică a celui de-al doilea ciclu face ca încă de la hidrogenarea primei duble legături reacția să nu mai fie endotermă, ci slab exotermă, cu cîteva kcal/mol.

La fenantren, energia de conjugare este de 99 kcal/mol. Reacția de hidrogenare atacă în primul rînd pozițiile 9 și 10, ducînd la un compus cu două cicluri benzenice izolate, deci o pierdere de energie de conjugare minimă (27 kcal/mol) față de hidrogenarea unui ciclu lateral (38 kcal/mol.)

Deci, se poate spune că la hidrogenarea unor hidrocarburi aromatice căldura de hidrogenare va fi funcție de compoziția materiei prime și de adîncimea de hidrogenare.

3. Chemisorbția hidrocarburilor aromatice

Date cu privire la chemisorbția hidrocarburilor aromatice pe catalizator sînt relativ puține și explicațiile propuse pentru structura hidrocarburii chemisorbite sînt contradictorii.

Teoria multipleților, o teorie mai veche, dar care a avut o largă răspîndire [11], consideră că la adsorbția benzenului pe suprafețe metalice se rup cele trei legături π cu pierderea completă a energiei de rezonanță. În sprijinul acestei teorii vin valorile mici ale căldurilor de adsorbție ale benzenului, de 30 kcal/mol pe pulbere de nichel și de 12 kcal/mol pe pulbere de cupru, la acoperire zero [12]. De asemenea, s-a constatat că magnetizarea relativă a nichelului depus pe suport scade prin chemisorbția benzenului la 150°C corespunzător cu formarea a cel puțin șase legături cu suprafața [13]. Concluzii analoge au dat studiile de măsurare a variației rezistenței unui film subțire de nichel prin adsorbția benzenului la — 183°C [14].

Datele obținute pentru adsorbția benzenului în lipsa hidrogenului nu sînt deosebit de semnificative. Este posibil ca speciile formate în cursul acestei adsorbții să difere mult de cele formate în prezența hidrogenului. Această ipoteză a fost verificată în studii corespunzătoare de chemisorbție de olefine în prezența și absența hidrogenului [15].

Prin pierderea completă a energiei de rezonanță ar trebui ca moleculele de benzen să adopte configurația sterică a ciclohexanului, și aceasta ar fi puternic tensionată în cazul formării a șase legături cu suprafața.

A doua teorie prevede formarea unor complecși π ai hidrocarburii aromatice cu catalizatorul. În cadrul acestor complecși hidrocarbura aromatică ar juca rolul unui donor de electroni, cedînd o parte sau toți cei șase electroni în orbitali liberi ai metalului, fără a-și schimba hibridizarea de la sp^2 la sp^3.

Este interesant de remarcat că rezultatele obținute la măsurătorile electrice și magnetice menționate se pot explica și admițînd formarea de complecși π, cu cedarea celor șase electroni către metal.

Explicarea fenomenelor de chemisorbție și a reacțiilor hidrocarburilor aromatice prin complecși atrag atenția asupra importanței interacțiunilor electronice substrat — catalizator, în timp ce teoria multipleților implică numai factori geometrici.

Majoritatea lucrărilor recente de hidrogenare catalitică a hidrocarburilor aromatice [16, 17, 18, 19], precum și studiile de schimb de hidrogen [20, 21, 16] explică reacțiile prin mecanisme implicînd complecși π. De asemenea, în hidrogenarea olefinelor și dienelor se admite formarea de complecși π intermediari. Chemisorbția cu formare de complecși π se sprijină pe existența în fază omogenă a complecșilor π și σ ai hidrocarburilor aromatice cu diferiți acceptori de electroni [23]. În tabela 2 [17] se dau constantele de formare ale unor complecși π ai hidrocarburilor aromatice și potențialele de ionizare a acestor hidrocarburi.

După cum se vede din tabelă, creșterea numărului de substituenți alchilici, respingători de electroni mărește densitatea electronică în nucleul aromatic și corespunzător, bazicitatea lui, îmbunătățind pro-

Tabela 2

STABILITATEA RELATIVĂ A UNOR COMPLECȘI AI HIDROCARBURILOR AROMATICE [17, 22]

	Potențial de ionizare	Ag^+	HCl	Acid picric	Cr.
Benzen	9,24	2,41	0,61	0,83	Diben-
Toluen	8,82	2,95	0,92	1,00	zen
Etilbenzen	1,77		1,06	0,88	crom
Izopropilbenzen			1,24		
Butilbenzen			1,36		
p-Xilen	8,44	2,63	1,00	1,19	
o-Xilen		2,89	1,13		
m-Xilen		3,03	1,26		
Pseudocumen [1, 2, 4]			1,36		
Hemimetilen [1, 2, 3]			1,46		
Mezitilen [1, 3, 5]	8,39		1,59	1,33	Dime-
Isoduren [1, 2, 3, 5]			1,67		sitilen
Prehniten [1, 2, 3, 4]			1,63		crom

prietățile donoare de electroni. De asemenea, are influență poziția reciprocă a substituenților, metaxilenul și mezitilenul fiind în grupa lor cei mai buni donori.

Este interesant de remarcat că la complecșii hidrocarburilor aromatice cu metalele tranziționale apar o serie de reacții de hidrogenare oarecum analoge reacțiilor de hidrogenare catalizate eterogen.

Astfel, la tratarea cu tetrafluoroborură de trifenilmetil a ciclopentadienil-cobalt-ciclohexadienei [25]:

$$C_5H_5C_0(C_6H_8) \xrightarrow[C(C_6H_5)_3BF_4]{} [(C_5H_5Co(C_6H_6)]^{2+}$$

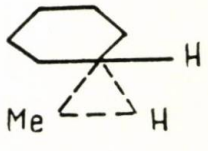
se dehidrogenează ciclohexadiena la benzen. Intermediarul $C_5H_5C_0(C_6H_7)$ nu s-a putut izola.

Analog s-au realizat reacțiile (24):

$$C_6H_6Mn(CO)_3^+ \underset{-H^-}{\overset{+H^-}{\rightleftharpoons}} C_6H_7Mn(CO)_3$$

Reacția spre dreapta s-a efectuat cu $NaBH_4$ în soluție apoasă sau cu $LiAlH_4$ în eter, iar reacția la stînga cu $C(C_6H_5)_3BF_4$.

Aceeași reacție de hidrogenare la ion ciclohexadienil s-a realizat [24] pentru benzen, toluen, mezitilen, hexametilbenzen, naftalină. Intermediar, H^- se leagă la metal și apoi la ciclu [25]:



Trebuie remarcat că ciclohexadiena, intermediar instabil din punct de vedere termodinamic în reacțiile de hidrogenare catalizate eterogen, este stabilizată prin complexare.

Într-o lucrare recentă [18] se studiază hidrogenarea competitivă pe catalizatori de Pt și Rh a benzenului și a diferiților alchilbenzeni și se calculează constantele relative de echilibru de adsorbție (tabela 3). Scăderea relativă a constantelor de adsorbție se explică prin împiedicarea sterică crescîndă a adsorbției ciclului benzenic, paralel cu suprafața catali-

zatorului, la mărirea numărului de grupe alchilice și la variația poziției lor relative.

Tabela 3

CONSTANTE RELATIVE DE ECHILIBRU DE ADSORBȚIE ALE ALCHIL-BENZENILOR [18]

Compus	$K_{compus/benzen}$
Benzen	1,00
Toluen	0,65
o-Xilen	0,34
m-Xilen	0,23
p-Xilen	0,12
Hemimeliten	0,18
Pseudocumen	0,092
Mezitilen	0,023
Prehniten	0,096
Isoduren	0,023
Duren	0,015
Pentametilbenzen	0,036
Hexametilbenzen	0,0072

4. Vitezele reacțiilor de hidrogenare ale hidrocarburilor aromatice

Vitezele reacțiilor de hidrogenare ale hidrocarburilor aromatice depind de o serie întreagă de factori, și anume:

- materia primă, proprietăți chimice și fizice;
- catalizatorul (monocomponent, metal pe suport, bifuncțional, oxid, sulfură);
- natura metalului;
- suprafața catalizatorului;
- diametrul mediu al porilor;
- raportul hidrogen-materie primă;
- temperatură și presiune, timp de contact;
- prezența de inhibitori (compuși cu sulf).

4 a. *Reacția de hidrogenare a benzenului*

Reacția de hidrogenare a benzenului a constituit subiectul a numeroase studii [2, 17, 18]. Studiile efectuate în faza lichidă dau rezultate mai puțin sigure datorită dificultății de a asigura lucrul în condiții libere de difuzie. La studiile în fază de vapori s-a constatat că, în general, reacția este de ordinul zero sau aproape de zero în raport cu concentrația benzenului și de ordinul 0,5—1 în raport cu hidrogenul.

Activitățile relative ale unor metale în hidrogenarea benzenului sînt date în tabela 4 [2].

Activitatea catalitică este funcție de suport și de suprafața catalizatorului. Este interesant de notat că, pentru aceeași stare fizică a metalelor, energia de activare a reacției de hidrogenare a benzenului variază puțin, în timp ce factorul preexponențial variază în limite largi.

4 b. *Reacția de hidrogenare a alchilbenzenilor*

Rezultatele obținute la hidrogenarea unor hidrocarburi aromatice sînt prezentate în tabela 4. Se vede că, în funcție de catalizator și de condițiile de lucru, rezultatele diferă mult.

Tabela 4

ACTIVITĂȚILE RELATIVE ALE UNOR METALE ÎN HIDROGENAREA BENZENULUI [2]

Forma	Ordinea descrescătoare a activității
Film	W > Pt > Ni > Fe > Pd
Pe Al_2O_3 log K la 470°C	Rh > Ru > Pt > Pd —016 —1,01
Pe SiO_2	Pt > Rh > Ru > Rd > Co > Ni > Fe
log K la 100°C	+0,4 0 —0,1 —0,2 —1,1 —1,2 —2,3

Pe catalizatorii metalici, la temperaturi scăzute, atît la hidrogenarea în fază lichidă cît și la hidrogenarea în fază de vapori, viteza reacției scade cu creșterea numărului de substituenți alchilici și cu creșterea volumului substituenților. Aceasta se explică prin creșterea împiedicărilor sterice (fie la chemisorbția alchilbenzenului, fie la atacul de către hidrogen).

Într-o lucrare recentă [17], la hidrogenarea unor alchilbenzeni, în fază de vapori, pe catalizator de Ni-MgO se constată că parametrii de care depinde constanta vitezei de reacție de hidrogenare depind de configurația sterică a alchilbenzenului și de proprietățile lor donoare de electroni. În tabela 6 sînt date rezultatele acestui studiu; se constată că factorul de frecvență scade o dată cu creșterea numărului de substituenți, ca urmare a creșterii împiedicărilor sterice.

În același timp, se constată că energia de activare scade o dată cu creșterea proprietăților bazice ale aromaticelor, cu creșterea stabilității complecșilor π ai acestor hidrocarburi.

Scăderea vitezei reacției de hidrogenare este relativ mică, datorită apariției unui efect de compensare între energia de activare și factorul de frecvență. Analizînd datele din figura 5, se vede că o dată cu creșterea energiei, de activare crește și logaritmul factorului de frecvență.

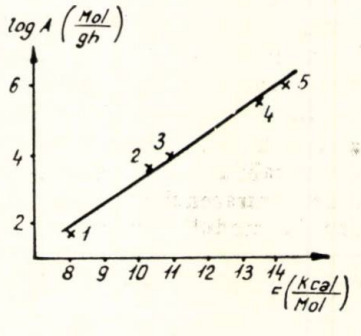


Fig. 5. Efectul de compensare al E și log A la hidrogenarea unor hidrocarburi alchilaromatice [17].

4 c. *Hidrogenarea hidrocarburilor aromatice policiclice*

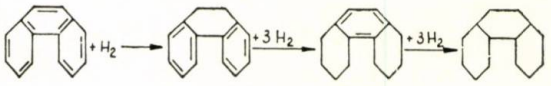
După cum se vede din tabela 5 și 7, indiferent de catalizatorul utilizat și de condițiile de efectuare

Tabela 5

VITEZE RELATIVE DE HIDROGENARE ALE UNOR HIDROCARBURI AROMATICE [7]

Catalizator	WS_2	WS_2	MoS_2	Ni	Ni
Temperatură, °C	400	420	380–420	140	40–140
Presiune, atm	150	200	înaltă	30	35
Viteza relativă de hidrogenare					
Benzen	100	100	100	100	100
Toluen	—	230	100	—	40
m-Xilen	—	330	100	—	22
Mezitilen	—	430	100	—	10
Pentametilbenzen	—	630	100	—	0,5
Hexametilbenzen	—	150	—	—	0,1
Etilbenzen	—	140	100	—	
Tetralină	—	250	300	23,6	—
Naftalină	2 300	—	1 400	314	330
2,6-Dimetilnaftalină	—	—	—	242	—
2,6-Dimetiltetralină	—	—	—	10,9	—
Antracen	6 200	—	—	326	—
9,10-Dihidroantracen	1 300	—	—	308	—
Tetrahidroantracen	450	—	—	147	—
sym-Octahidroantracen	290	—	—	4,4	—

Hidrogenarea fenantrenului pe catalizatori de nichel sau de cromit de cupru decurge după următoarea schemă [27]:



Este interesant de comparat (tabela 8) viteza relativă de hidrogenare a naftalinei cu un ciclu ciclohexanic (tetrahidroantracen) și a naftalinei cu două cicluri ciclohexanice (octahidrocrisen). După cum se vede, viteza de hidrogenare relativă față de benzen scade de la 2 300 la 449 și apoi la 96. În același timp, viteza relativă de hidrogenare a benzenului, a benzenului condensat cu un ciclu ciclohexanic (tetralină) și a benzenului condensat cu două cicluri ciclohexanice (octahidroantracen) se află în raport de 100, 250, 290. Se vede că, la hidrogenări pe WS_2, adăugarea de cicluri ciclohexanice la benzen mărește viteza de hidrogenare a acesteia, iar adăugarea de cicluri ciclohexanice la naftalină micșorează viteza ei de hidrogenare.

Un studiu comparativ al hidrogenării terfenililor izomeri [28] a arătat că hidrogenarea primului ciclu depinde mai mult de izomerul materiei prime decît de catalizator (tabela 8).

Tabela 6

REZULTATELE HIDROGENĂRII ALCHILBENZENILOR ȘI PROPRIETĂȚILE COMPLECȘILOR HIDROCARBURILOR AROMATICE [17]

Substrat	Date asupra hidrogenării				Potențial de ionizare	Stabilitatea relativă a complecșilor		
	E, kcal/mol	Conversie, %	v. 10^2 mol/g.l.	Factor frecv. log. A mol/G; H	eV	acid clorhidric	acid picric	crom
Benzen	14,2	18	2,4	5,8	9,24	0,66	0,83	Dibenzen crom
Toluen	13,5	16	2,1	5,4	8,82	1,00	1,00	↓
p-Xilen	11,1	10	1,3	4,0	8,44	1,09	1,19	
Etilbenzen	10,4	10	1,3	3,7	8,77	1,15	0,88	↓
Mezitilen	8,0	5	0,7	1,8	8,39	1,75	1,33	Dimezitilen-crom

a reacției de hidrogenare, viteza reacției de hidrogenare a primului ciclu al hidrocarburilor aromatice triciclice este mai mare decît viteza de hidrogenare a primului ciclu al naftalinelor, iar acesta mai mare decît viteza de hidrogenare a alchilbenzenilor. În mod evident aceasta se datorește diferențelor în stabilizarea moleculelor prin conjugare, sistemul de șase electroni π fiind mai puternic conjugat decît sistemul de 10 electroni π și acesta, la rîndul lui, mai puternic decît sistemul de 14 electroni π.

Pe catalizatorii metalici, tetralina se hidrogenează cu viteză comparabilă cu a unui dialchilbenzen.

Hidrogenarea antracenului pe un catalizator de cupru decurge în modul următor [27]:

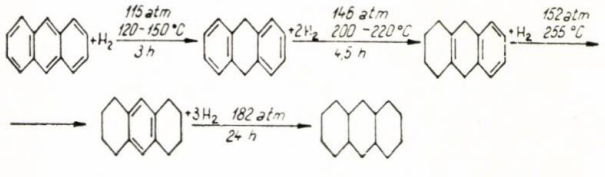


Tabela 7

VITEZELE RELATIVE DE HIDROGENARE ALE UNOR HIDROCARBURI AROMATICE POLICICLICE ȘI ALE UNOR INTERMEDIARI PARȚIAL HIDROGENAȚI, PE DIFERIȚI CATALIZATORI [27]

Reacția	WS_2 400°C 150 at	MoS_2 420°C 200 at	$Ni\text{-}Al_2O_3$ 120–202°C 30–50 at
Benzen-ciclohexan	100	100	100
Naftalină-tetralină	2 300	1 409	314
Tetralină-decalină	250	287	24
Antracen-9,10-dihidroantracen	6 187		326
9,10-dihidroantracen-tetrahidroantracen	1 295		308
Tetrahidroantracen-octahidroantracen	449		147
Octahidroantracen-perhidroantracen	291		4
Crisen-tetrahidrocrisen	80		
Tetrahidrocrisen-octahidrocrisen	76		
Octahidrocrisen-dodecahidrocrisen	96		

Tabela 8

HIDROGENAREA TERFENILILOR [28]

Izomer	Catalizator și condițiile de lucru		
	$CuCrO_4$ 260—290°C 200—250 at, H_2	Oxid de Pt în soluție de acid acetic, 25°C, 5 at H_2	Ni 260—290°C
Ortoterfenil	centru	centru	centru
Metaterfenil	centru	centru	lateral
Paraterfenil	oarecare sau centru	lateral	lateral

Explicația atacului selectiv la ciclul central la orto-și metaterfenil constă în existența unor împiedicări sterice ale grupelor fenil, care duc la adsorbția ciclului central pe catalizator, tendința fiind mai mică la meta decît la orto.

La paraterfenil, conjugarea celor trei cicluri face ca densitatea electronică maximă să apară la ciclurile laterale.

Un fenomen comun hidrogenării olefinelor [2] și hidrocarburilor aromatice [27] este dependența de temperatură a energiei de activare a reacției. La olefine la temperaturi peste 100°C, energia de activare descrește continuu pînă atinge valoarea 0 la 150°C. Peste această temperatură, energia de activare ia valori negative. Acest fenomen a fost observat în special la catalizatorii de nichel, dar s-a constatat și la platină și cupru.

Explicația dată (pentru olefine) ar fi desorbția olefinelor și s-a arătat că peste temperatura de inversie (denumită T_{max}) este necesar să se scadă căldura de adsorbție a olefinei și a hidrogenului din energia de activare observată, pentru a se obține valoarea reală:

$$T < T_{max}\ Ey = Ez - [-\Delta Ha(H_2)]$$

$$T > T_{max}\ Ey = Ez - [-\Delta Ha(H_2)] - [-\Delta Ha(C_2H_4)]$$

în care:

E_y este energia de activare reală;
E_z — energia de activare aparentă;
$-\Delta H_a$ — căldura de adsorbție hidrogen sau olefină.

Un rezultat analog s-a obținut la hidrogenarea benzenului pe catalizatori de nichel. În studiul [29] se arată că hidrogenarea benzenului la presiune atmosferică pe nichel este de ordinul zero în raport cu benzenul și unu în raport cu hidrogenul, pînă la circa 180°C, peste această temperatură fiind de ordinul unu în benzen și zero în hidrogen.

Într-un alt studiu [30] se arată că hidrogenarea benzenului în stare de vapori pe catalizatori ionici prezintă un maxim de viteză de reacție (energia de activare aparentă zero).

Rezultatele obținute s-ar explica [27] prin variația relativă a adsorbabilității hidrocarburii aromatice și hidrogenului, sub T_{max} benzenul fiind mai puternic adsorbit, iar hidrogenul slab adsorbit sau reacționînd din fază gazoasă (din strat Van der Waals), iar peste T_{max} hidrogenul fiind mai puternic adsorbit.

Această ipoteză ar permite să se explice diferența dintre vitezele de hidrogenare indicate de tabela 5. Se vede că la temperaturile scăzute, unde dictează adsorbția alchilbenzenului, creșterea împiedicărilor sterice o dată cu mărirea gradului de alchilare duce la micșorarea vitezei de reacție. La temperaturile înalte necesare pentru hidrogenare pe WS_2 este posibil ca adsorbția hidrogenului să fie mai puternică, iar a alchilbenzenului slabă și viteza de reacție dependentă de proprietățile donoare de electroni ale hidrocarburii aromatice (tabela 2).

5. Mecanismul reacțiilor de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice

Mecanismul reacțiilor de hidrogenare și dehidrogenare a hidrocarburilor aromatice constituie un domeniu larg deschis controverselor [2, 11, 17, 18, 27, 31, 32].

Teoria multipleților, teorie mai veche, dar care a avut o largă răspîndire [11] prevedea necesitatea unei rețele hexagonale de șase atomi metalici, convenabil așezați, pe care se adsoarbe inelul benzenic, adiția sau îndepărtarea celor șase atomi de hidrogen făcîndu-se simultan. Această teorie a fost sprijinită (după cum s-a arătat la capitolul chemisorbție) de anumite măsurători electrice și magnetice [13, 14], precum și de studii recente [32] de hidrogenare-dehidrogenare în prezență de ciclohexenă cu carbon radioactiv care tind să arate că aceasta nu ar fi un intermediar de reacție.

Teoria multipleților a fost criticată din mai multe puncte de vedere. Astfel s-a arătat că ea contravine principiului reversibilității microscopice [33], că hidrogenarea alchilbenzenilor substituiți și a ciclohexenelor corespunzătoare duce la produse de reacție analoge, deci că ciclohexana ar fi un produs intermediar de reacție [34]. S-au izolat ciclohexenă și ciclohexene substituite în cursul reacțiilor de hidrogenare a benzenului pe metale din grupa a 8-a în proporții de ordinul a 1% ciclohexenă și 8% dimetilcicloxene [31]. De asemenea, prin analogie cu chimia organometalică, s-a arătat (vezi și capitolul chemisorbție) că în timp ce există complecși ai aromaticelor cu diferiți agenți acceptori de electroni și că acești complecși suferă reacții analoge reacțiilor de hidrogenare, nu există nici un compus organometalic care să aibă nucleul benzenic legat prin șase legături cu atom sau atomi metalici, cu pierderea energiei de rezonanță.

Admițînd [18, 19, 20, 21, 31] formarea unor complecși π, hidrocarbură aromatică-catalizator, analogi

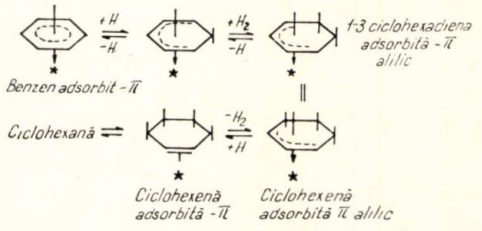


Fig. 6. Mecanismul general al hidrogenării hidrocarburilor aromatice prin complecși [19, 35].

cu complecşii π ai olefinelor şi dioiefinelor [35], schema generală a reacţiei de hidrogenare este cea prezentată în figura 6. Conform acestui mecanism hidrocarbura aromatică adsorbită pe catalizator reacţionează cu atomi de hidrogen formaţi prin disocierea moleculei de hidrogen pe porţiunile de catalizator inaccesibile din cauze sterice moleculelor de hidrocarbură; nu se poate elimina însă posibilitatea reacţiei cu molecule de hidrogen activate din stratul Van der Waals.

În această teorie, hidrogenarea mai uşoară a aromaticelor policiclice se explică prin uşurinţa mai mare cu care formează complecşi π cu catalizatorul ciclurile al doilea şi al treilea, care au un caracter olefinic mai pronunţat (energie de conjugare mai mică).

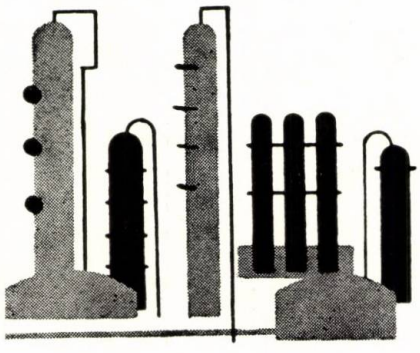
Din scurta expunere făcută se vede că, deşi reacţiile de hidrogenare ale hidrocarburilor sînt studiate de mult timp, mai există încă multe domenii care nu sînt atinse sau rezolvate definitiv.

Astfel, încă nu sînt suficient precizate mecanismele reacţiilor de hidrogenare nici pentru hidrocarburile aromatice, nici pentru hidrocarburile nesaturate, în special pentru hidrocarburile nesaturate peste C_6. Nu se cunosc cu precizie stările intermediare (π sau σ), modul de adiţie al atomilor de hidrogen etc. Nu există date de chemisorbţie în prezenţa hidrogenului, iar obţinerea acestor date ar uşura mult stabilirea mecanismului de reacţie, ele putîndu-se corela cu complecşii corespunzători ai hidrocarburii respective cu săruri ale metalelor tranziţionale. Cunoaşterea raportului relativ al tăriei chemisorbţiei mai multor hidrocarburi ar permite corelarea cu energiile de activare a reacţiei de hidrogenare şi precizarea importanţei influenţelor sterice şi electronice.

Un domeniu în care sînt publicate puţine date în literatura de specialitate este cel al influenţei otrăvirii catalizatorilor (sau adăugarea de impurităţi) asupra parametrilor cinetici ai vitezei reacţiilor de hidrogenare.

Bibliografie

1. Smith, H. A. Catalysis. Reinhold Publishing Corporation, New-York, **5**, 1957.
2. Bond, G. C. Catalysis by metals, Academic Press, London, 1962, p. 310.
3. Siegel, S. Advances in Catalysis, Academic Press, New-York, London, **16**, 1966.
4. Ianz G. I. În: J. Chem. Phys., **21**, 1954, p. 751.
5. Voitekov, A. A. Ucenie Zapiski Moskov. Gosud. Univ. im M. V. Lomonosov nr. 164, 1953.
6. Raşeev, S. şi Ionescu, C. Reformarea Catalitică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1962, p. 39.
7. Gully, A. J. şi Ballard, M. P. Advances in Petroleum Chemistry, Interscience Publishers, VII, 1963, p. 240.
8. Hogan, R. J., Mills, K. L. şi Lanning, W. C. În: Am. Chem. Soc. Div. Petrol, Chem. nr. 4, 1960.
9. Lozovoi, A. V. şi Seliavin, S. A. În: J. Obscei Himii 1954, XXIV, p. 189.
10. Vogue, H. H., Good, G. M. şi Greensfelder, B. S. 3-rd World Petroleum Congress. Haga, **IV**, 1951, p. 124.
11. Trapnell, D. M. W. Advances in Catalysis, Academic Press, New-York, London, 3, 1951, p. 1.
12. Yu Y. F., Chesik J. J. şi Zettlemeyer A. C. În: J. Phis. Chem. 1959, **34**, p. 1 626.
13. Selwood, P. W. În: J. Am. Chem. Soc., 1957, **79**, p. 4 637.
14. Suhrmann, E. Welder, G. şi Kruger, G. În: Electrochem., 1959, **63**, p. 155.,
15. Eishens, R. P. şi Pliskin, W. A. Advances in Catalysis, Academic Press, New-York **10**, 1958, p. 1.
16. Hartog F., Tebben J. H. şi Weterings C. A. M, 3-rd Congress on Catalysis, Amsterdam I, 1964, lucrarea 81.
17. Völter J., Lange B. şi Kuhn W. — În: Z. Anorg. und Allg. Chemie, nr. 5—6, 1965, p. 253.
18. Smith H. A. şi Campbell W. E. — 3-rd Congress on Catalysis, Amsterdam II, 1964 — lucrarea 14.
19. Ronney J. J. În: J. Catalysis, 1963, **2**, p. 53 şi Ronney J. J. şi Webb G.—În: J. Catalysis, 1964, **3**, p. 458.
20. Kemball C., Goult F. G. şi Ronney J. J. În: J. Catalysis, 1962, **1**, p. 350
21. Garnett J. L., Sollich W. A. În: J. Catalysis 1963, **2**, p. 350.
22. Nelson Le Roi K. şi Brown H.C. — The Chemistry of Petroleum, Hydrocarbons. Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1955, **3** p. 465.
23. Fisher R. D. şi Fisher E. O. În: Z. Naturforsch., 1961, p. 161.
24. Windhaus G., Pratt L. şi Wilkinson G. În: J. Chem. Soc. London, 1961, p. 3 807.
25. Fisher E. O. şi Werner H.—Mettal II Complexen mit di und oligoolefinen, Verlag Chemie, Berlin, 1963, p. 51.
26. Neniţescu C. D. Chimie Organică, Editura tehnică, Bucureşti, I, 1966, p. 130.
27. Smith H. A. Catalysis, Reinhold Publishing Corporation, New-York, **5**, 1957, p. 223.
28. Scola D. A., Adams J. S. şi Tensk C. J. În: J. Org. Chem., 1965 nr. 2, p. 384.
29. Herbo C. În: Bull. Soc. Chim. Belg., **50**, 1941, p. 257.
30. Alcudzian A. A. şi Vedenski A. A. În: J. Obscii Him., **16**, 1946, p. 415.
31. Hartog R., Tebben J. H. şi Zwietering P. — 2-eme Congress de catalise, Paris Tehnip., **1**, 1961, p. 1229.
32. Balandin A. A. În: Neftehimia, nr. 4, 1965, p. 503.
33. Kogan M. Y. şi Friedman S. D. Docladî Academii Nauk SSSR, **68**, 1949, p. 697.
34. Siegel S. şi Yu Y. 3-rd Congress on catalysis, Amsterdam 1964, II, p. 1201.
35. Bond G. C. Advances in catalysis, Academic Press, New-York, London, **15**, 1964, p. 99.



S. Şerban, M. Begheceanu şi D. Şandru

OBŢINEREA CIANURILOR SOLIDE

În alte lucrări s-a tratat despre procedee de obţinere a acidului cianhidric [1] a acrilonitrilului [2] şi a metacrilonitrilului [3], menţionîndu-se că în procesele de amonoliză oxidativă a hidrocarburilor, rezultă o cantitate importantă de acid cianhidric. Datorită unei tensiuni de vapori ridicate, unei instabilităţi caracteristice şi unei toxicităţi mari (concentraţia maximă CMA în aer este de 0,3 mg/m^3), depozitarea, transportul şi folosirea acidului cianhidric ca atare necesită instalaţii speciale. Transformarea lui în săruri îmbunătăţeşte condiţiile de depozitare şi transport al ionului cian, putîndu-se utiliza ca atare sau regenerînd cu acid sulfuric, acidul cianhidric la locurile de consum. Transportul şi depozitarea se uşurează în cazul sărurilor solide uscate, punîndu-se problema evaporării şi uscării soluţiilor sărurilor respective. Sărurile acidului cianhidric cu metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase, provenind dintr-un acid slab şi o bază puternică, au în soluţie o reacţie alcalină, constanta de hidroliză a cianurii de sodiu fiind $2{,}51.10^{-5}$ la 25°C. Tot datorită acestui caracter, acidul cianhidric este deplasat din săruri de către acidul carbonic.

Stabilitatea sărurilor, acidului cianhidric cu creşterea temperaturii este limitată. Încălzite în prezenţa apei, ele hidrolizează cu formarea formiaţilor şi a amoniacului. Din aceste cauze, procesele de evaporare şi de uscare a soluţiilor de cianuri prezintă dificultăţi şi procedeele cunoscute utilizează evaporarea apei în vid.

În scopul obţinerii cianurilor solide, în cadrul Institutului « CHIMIGAZ » Mediaş s-a cercetat şi s-a stabilit o tehnologie pentru evaporarea şi uscarea soluţiilor de cianuri în general şi a cianurii de sodiu în special [4].

Procesul elaborat se bazează pe evaporarea şi uscarea soluţiilor de cianuri prin dispersarea lor într-un curent de gaze fierbinţi, proces cunoscut sub numele de uscare prin atomizare.

Un prim avantaj al acestui procedeu este că, datorită particulelor mici de soluţie, contactul intim cu gazul fierbinte determină realizarea unor viteze mari de evaporare a apei, timpul de contact scurt împiedecînd desfăşurarea procesului de hidroliză.

Procesele de atomizare necesită vehicularea unor cantităţi mari de gaze de uscare încălzite. În general se utilizează aerul, care se încălzeşte prin trecere peste o baterie de radiatoare. Apare avantajoasă posibilitatea realizării uscării prin utilizarea directă a gazelor de ardere, simplificînd aparatura şi mărind randamentul termic al instalaţiei, în cazul în care carbonatarea cianurii este împiedicată.

Pentru obţinerea unui gaz cu o temperatură necesară procesului de uscare, gazele de ardere sînt diluate cu aer, astfel încît concentraţia bioxidului de carbon se găseşte sub 1%. Reacţia de carbonatare a cianurii de sodiu are loc în mediu omogen lichid, sub acţiunea acidului carbonic. Desfăşurarea procesului de uscare la temperaturi mai ridicate micşorează posibilitatea reacţiei de carbonatare, deoarece solubilitatea bioxidului de carbon în apă, cu formarea acidului carbonic, este redusă. Calculînd la o concentraţie a bioxidului de carbon în gaze de 0,7%, corespunde la o concentraţie în apă de $4{,}9.10^{-3}$ g CO_2/l apă.

Considerînd că bioxidul de carbon absorbit se consumă rapid pe măsura dizolvării, fenomenul cu viteza cea mai lentă pare a fi difuziunea gazului în pelicula de lichid. Ţinînd cont de condiţiile presiunii parţiale şi de temperatură, viteza fenomenului de absorbţie este limitată, şi în acest caz cantitatea de bioxid de carbon posibil să fie transformată în carbonat este foarte mică.

Timpul de existenţă a fazei lichide în procesul de atomizare este scurt, între 0,001 şi 0,1 s, în funcţie de dimensiunea particulei, fapt care micşorează şi mai mult posibilităţile de carbonatare.

Pe lîngă aceste consideraţii, cantitatea de bioxid de carbon absorbită se consumă întîi la carbonatarea hidroxidului de sodiu existent obligatoriu în soluţia de cianură (lipsa hidroxidului de sodiu liber în soluţiile de cianură duce la degradarea ei).

Plecînd de la aceste premise, s-a ajuns la concluzia că uscarea prin atomizare utilizînd ca gaze de uscare gaze de ardere diluate cu aer este posibil de realizat şi mai economică decît alte sisteme.

Instalaţia experimentală pilot, a cărei schemă este prezentată în figura 1, se compune din rezervorul de alimentare cu soluţii de cianură *1*, dispozitivele de măsurare a soluţiei de cianură şi aer pentru atomizare *2*, cuptorul pentru combustia metanului *3*, dispozitivul de amestecare a gazelor de combustie cu aerul de diluare *4*, aparatul de uscare prin atomizare *5*, dispozitivul de dispersare *6*, dispozitivul de evacuare şi ambalare a cianurii solide *7*, ciclioanele *8*, coloana de spălare *9*, rezervorul coloanei *10*, pompa de recirculare *11* şi exhaustorul *12*.

În instalaţie, soluţia de cianură de sodiu cu o concentraţie de 270—280 g/l, transportată cu o pompă cu roţi dinţate, este dispersată fin cu aer comprimat de 4 kgf/cm^2 în aparatul de uscare *5*.

Agentul de uscare format din gaze de ardere, rezultate prin combustia metanului în cuptorul *3*, amestecate cu aer este introdus la partea superioară

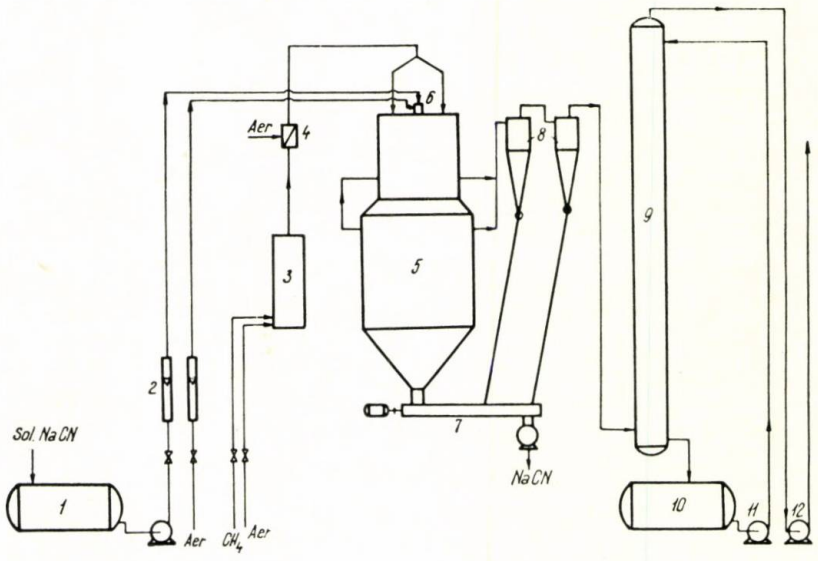


Fig. 1. Schema instalației experimentale pilot:
1 — rezervor; *2* — rotametre, *3* — cuptor; *4* — amestecător: *5* — uscător atomizor; *6* — dispozitiv de pulverizare: *7* — dispozitiv de transport și ambalare; *8* — cicloane; *9* — coloană de spălare; *10* — rezervor; *11* — pompă, *12* — exhaustor.

a aparatului de uscare. În contactul soluției fin divizate cu agentul de uscare apa se evaporă rapid și cianura solidă cade la partea inferioară a atomizorului, de unde este evacuată și ambalată.

Agentul de uscare conținînd apa evaporată antrenează o cantitate de cianură solidă, care se separă în cicloanele *8*. Pentru siguranță, gazele ieșite din cicloane sînt spălate de urmele de cianură antrenată, într-o coloană cu umplutură de inele ceramice, cu apă recirculată cu o pompă. Periodic, soluția îmbogățită cu cianură se trimite la aparatul de neutralizare a acidului cianhidric cu hidroxid de sodiu sau la sistemul de denocivizare.

Circulația gazelor în instalație se realizează cu exhaustorul final *12*, care asigură o mică depresiune în întregul sistem, protejînd astfel impurificarea atmosferei cu cianură.

Experimentările efectuate în această instalație au confirmat cele presupuse, furnizînd noi date în legătură cu procesul de carbonatare.

În cadrul experiențelor efectuate a fost folosită o gamă largă de temperaturi variind între 200 și 600°C. Aceste temperaturi se referă la temperatura de intrare a gazelor, cărora le corespund temperaturile din interiorul atomizorului, cuprinse între 85 și 300°C. Pierderile mari de căldură ale aparatului neizolat din punct de vedere termic necesită ridicarea temperaturii gazelor la intrare, astfel încît la ieșirea din cicloane temperatura să se situeze deasupra punctului de rouă, ceea ce favorizează secțiile de oxidare. Prin izolarea aparatului s-a micșorat diferența de temperatură intrare — ieșire, mărindu-se totodată productivitatea lui.

Lucrînd cu temperaturi diferite, la un conținut aproape neschimbat de bioxid de carbon în gazele uscate, se obțin cantități mult diferite de carbonat în produsul dorit. Cantitatea de carbonat crește mult o dată cu creșterea temperaturii.

În tabela 1 se dau rezultatele obținute într-o serie de experimentări, în care s-au modificat temperaturile de uscare, și s-a utilizat o soluție de cianură

Tabela 1

INFLUENȚA TEMPERATURII GAZELOR ÎN PROCESUL DE USCARE AL CIANURII DE SODIU

Nr. experimentării	Temperatura gazelor, °C		Compoziția cianurii de sodiu, %			
	la intrare în uscător	la ieșire din uscător	la intrare în uscător		la ieșire din uscător	
			NaCN	Na_2CO_3	NaCN	Na_2CO_3
1.	600	180	73	27	9	91
2.	450	150	72	28	25	75
3.	290	100	73	27	66	34
4.	250	90	73	27	67	33
5.	200	85	91	9	86	14
6 *	200	90	97	3	96	4

* Experiență efectuată după izolarea și modificarea atomizorului.

de sodiu provenită din absorbția directă în hidroxid de sodiu a acidului cianhidric și a bioxidului de carbon, provenite din instalația de sinteză a acidului cianhidric (experimentările 1—4), și soluții cu un conținut mai mic de carbonat (experiența 5 și 6).

Din aceste experimentări rezultă că, la temperaturi mai ridicate (la care absorbția bioxidului de carbon este mai mică și timpul de uscare mai scurt), procesul de carbonatare decurge printr-un mecanism diferit, și anume printr-un proces de oxidare a cianurii la cianat și apoi la carbonat. Acest proces este favorizat de prezența oxizilor de fier, presupunere confirmată de faptul că în produsele gazoase nu s-a identificat acidul cianhidric, care ar fi trebuit să apară în cazul carbonatării prin intermediul bioxidului de carbon.

În consecință, se presupune că la temperaturi mai ridicate formarea carbonatului de sodiu se datorește, în primul rînd, reacției de oxidare, iar reacția de carbonatare cu bioxid de carbon are loc în proporție mică. La temperaturi mai coborîte, viteza reacției de oxidare regresează rapid, crescînd relativ importanța reacției cu bioxidul de carbon în limitele considerațiilor făcute.

Pentru evitarea completă a efectului de carbonatare în procesul de uscare a cianurilor, atît prin acțiunea bioxidului de carbon, cît și a oxigenului, și pentru realizarea unor productivități mărite ale uscătorului, folosind temperaturi ridicate, se utilizează ca agenți de uscare gaze inerte față de cianura respectivă [5].

În mod normal, concentrația în solid a soluției de cianură influențează durata de uscare, implicit puritatea produsului finit. Din acest motiv au fost experimentate soluții cu concentrații între 200 și 300 g/l, valori între care se produc în mod normal aceste soluții. Deoarece timpul de staționare în uscător cifrat la cîteva secunde este relativ lung, variația concentrației între aceste limite nu indică diferențe sesizabile ale randamentului. În acest fel se poate trage concluzia că, lucrînd cu soluții cu concentrații între limitele amintite, puritatea produsului rămîne practic aceeași.

Este însă de la sine înțeles că o concentrație mai mare a soluției mărește productivitatea instalației.

Diferența de temperatură la intrarea și ieșirea gazelor din aparatul de uscare, element favorabil procesului de uscare discutat, poate fi micșorată, în afara izolării aparatului, și prin mărirea raportului dintre debitul agentului de uscare și debitul soluției de cianură, avînd ca limită viteza la care cianura uscată este antrenată. Rapoartele optime găsite se cifrează la 30 : 1 — 40 : 1 Nm^3 gaz de uscare/h : 1 soluție/h și la viteze ale agentului de 0,14—0,2 m/s, care permit o sedimentare mulțumitoare a produsului solid.

În aceste condiții, eficacitatea de evaporare a aparatului se situează între 4 și 5 kg apă evaporată/1 m^3 volum de aparat și oră.

Programul de experimentări a cuprins, în afara studiului temperaturii, și studiul concentrației soluției de cianură supusă uscării, al compoziției soluției, al raportului agent de uscare — soluție de cianură, al vitezei agentului de uscare, al sistemului de pulverizare, al construcției uscătorului etc. Printr-un sistem de izolare termică s-a obținut micșorarea pierderilor de căldură care influențează realizarea unei diferențe mai mici între temperatura de intrare și de ieșire a gazelor, importantă pentru productivitatea uscătorului și calitatea produsului obținut.

În condițiile tehnologice optime stabilite în instalația-pilot, consumul de combustibil necesar pentru uscarea unei tone de cianură de sodiu este de 710 Nm^3 metan, randamentul procesului cifrîndu-se la 97%, iar puritatea cianurii de sodiu la 96%.

Bibliografie

1. Șerban, S. și Tomescu, I. În: Rev. Chim., **18**, nr. 4, 1967, p. 197.
2. Șerban, S. și Goidea, D. În: Rev. Chim. nr. 11—12, 1965, p. 537.
3. Șerban, S., Goidea, D. și Anghel, N. În: Rev. Chim. **17**, nr. 8, 1966, p. 460.
4. Șandru, D., Begheceanu, M. și Șerban, S. Min. Ind. Chimice, Brevet al Republicii Socialiste România, 42675, 1961.
5. Begheceanu, M., Șandru, D. și Șerban, S. Min. Ind. Chimice, Brevet al Republicii Socialiste România, 48660, 1964.

△ △ △

Ridicarea calității produselor destinate exportului la Fabrica de antibiotice Iași a fost orientată printre altele spre eliminarea apei de cristalizare la tetraciclina bază, fapt ce a permis ca acest produs să se exporte și în unele țări ca Olanda și Elveția care au solicitat tetraciclină mai uscată decît prevederile standardelor internaționale. De asemenea, la tetraciclina hidroclorică, care s-a livrat pentru prima dată în acest an pe piața externă, procentul de umiditate a scăzut cu 1% sub nivelul farmacopeelor în vigoare, existînd un avantaj calitativ față de unele antibiotice.

Un alt produs care a fost oferit la export în 1967 este penicilina V la care s-a reușit ca prin introducerea unor faze noi de prelucrare să se obțină un antibiotic de calitate superioară.

O altă preocupare a fost sporirea indicilor de calitate la streptomicină privind aspectul substanței, colorația și opalescența solvenților, indici care s-au situat peste prevederile standardelor internaționale. De asemenea s-au studiat și îndepărtat agenții ce formează produșii toxici, în scopul obținerii unei mai bune toleranțe locale. Aceasta explică solicitările din ce în ce mai mari ale streptomicinei în diferite țări cu vechime în industria de medicamente.

În anul 1967 s-au adus îmbunătățiri și la ambalajele pentru transportul substanțelor în vrac (streptomicină, tetraciclină), folosindu-se ambalaje din material plastic.

In laboratoarele fabricii chimice „Sinteza"-Oradea au fost stabilite rețeta și tehnologia de fabricație a etilvanilinei sintetice — cunoscută sub denumirea de vanilină — produs utilizat ca odorizant în industria alimentară. Mostrele trimise spre analiză laboratoarelor Ministerului Industriei Alimentare au confirmat calitățile noului produs românesc ca fiind similare cu ale celui procurat pînă acum din import. Specialiștii fabricii lucrează la proiectarea unei stații-pilot, în care se va produce în condiții industriale și din materie primă indigenă, etilvanilina sintetică. Prețul de cost antecalculat al produsului este cu circa 40% mai scăzut decît prețul de catalog al etilvanilinei din import.

La Găiești a început construcția primei uzine de piese de schimb pentru industria chimică, necesitate impusă de dezvoltarea mare pe care o cunoaște ramura chimiei pe baza asimilării celor mai perfecționate tehnologii și utilaje.

Centralizarea fabricării pieselor de schimb într-o singură întreprindere va duce la tipizarea și respectiv la producerea lor în serie după un flux tehnologic optim cu mașini de înalt randament.

În uzină vor fi reparate utilajele care pot fi demontate și transportate cu ușurință, costul acestor operații fiind redus. În cadrul uzinei vor lua ființă grupe complexe specializate pe reparații care se vor deplasa la întreprinderile solicitante. Tocmai în acest scop uzina se construiește în apropierea celor patru mari platforme ale industriei chimice în plină dezvoltare: Turnu Măgurele, Pitești, Rm. Vîlcea, Craiova.

Această nouă unitate este proiectată să producă anual 7 900 t de piese de schimb. Întrucît uzina va avea sarcina să asimileze cît mai multe piese de schimb pentru instalațiile și utilajele noilor uzine și combinate chimice, capacitatea de producție va spori în raport cu cerințele mereu crescînde din anii viitori.

C. Niculescu, G. Kalmuţki, E. Welther, I. Ghejan, E. Vasilache, D. Hilohi, I. Zîrnă

Studiul modificărilor de fază ale aluminei survenite la introducerea ionului NO_3^- în oxid de aluminiu

Nota I. Influenţa acidului azotic*

Utilizarea aluminei în diferite procese industriale necesită adesea obţinerea unor aglomerate cu o rezistenţă mecanică ridicată. Principalele procedee aplicate în acest scop constau fie în tabletarea aluminei, fie în prelucrarea ei sub formă de extrudate. Datorită avantajelor pe care le oferă, ultimul procedeu la căpătat în prezent o largă extindere.

Pentru a obţine o pastă de alumină uşor extrudtabilă, care să conducă în final la granule cu rezistenţă mecanică apreciabilă, alumina necalcinată este tratată cu diferite substanţe, dintre care, datorită labilităţii şi avantajelor tehnologice pe care le prezintă, azotaţii sau acidul azotic — deci substanţele conţinînd în molecula lor ionul No_3^- — sînt cele mai frecvent utilizate.

În această lucrare se prezintă unele observaţii privind modificările de fază ale aluminei, survenite prin tratarea cu acid azotic.

Se admite, în genere, că la tratarea aluminei necalcinate cu mici cantităţi de acid azotic are loc formarea unei pelicule de azotat de aluminiu, care joacă un rol hotărîtor în asigurarea unei rezistenţe mecanice ridicate a granulei extruse. Indicaţiile din literatura de specialitate cu privire la mecanismul acestui proces sînt însă reduse. Experimental s-a urmărit să se dovedească formarea azotatului de aluminiu şi să se stabilească modul în care, prin apariţia incipientă, apoi prin descompunerea termică a acestuia, sînt influenţate proprietăţile texturale ale aluminei calcinate.

Pentru determinarea compoziţiei de fază a aluminei au fost folosite rezultatele analizelor termodiferenţiale şi termogravimetrice, precum şi ale difracţiei razelor X. De asemenea, s-au determinat suprafaţa specifică prin adsorbţie de azot la temperatura azotului lichid [1, 2] şi volumul de pori prin metoda heliu-mercur [3]. Rezistenţa mecanică a extrudatelor a fost determinată prin aplicarea unei muchii ascuţite, avînd unghiul de 45°, perpendicular pe axul principal al granulei cilindrice şi măsurînd sarcina ce provoacă ruperea acesteia. Rezistenţa mecanică se exprimă în kgf/granulă şi reprezintă media a 40—50 determinări [4].

Determinările termodiferenţiale au fost efectuate folosindu-se ca etalon o alumină calcinată în prealabil timp de 8 ore, la 1 000°C: spectrul de difracţie al razelor X indică pentru această alumină structura corindonului. Viteza de încălzire a ansamblului probă-etalon a fost de $10 \pm 0{,}1$°C/min.

Analiza termogravimetrică a fost efectuată cu o viteză de încălzire a probei de $2{,}5 \pm 0{,}1$°C/min, în analiză folosindu-se 0,2—0,3 g substanţă fin mojarată.

În determinările roentgenografice ale probelor, efectuate prin metoda Debye-Scherrer, a fost folosită o anticatodă de cupru, avînd radiaţia K_a de 1,541 Å: timpul de expunere a variat între 7 şi 9 ore, pentru un fascicul de raze cu diametrul de 0,8 mm şi pentru probe cu o grosime de 0,5—0,7 mm, obţinute prin legarea cu balsam de Canada.

Alumina utilizată la prepararea probelor constă dintr-un amestec de bayerit şi böhmit, a cărui umiditate liberă variază, în funcţie de tratament, între 2 şi 12%. Analiza termodiferenţială a acestei alumine (fig. 1) prezintă efectele endotermice caracteristice degajării umidităţii (100—150°C), descompunerii bayeritului — deci a β-trihidratului aluminei — în böhmit (240—280°C) şi tranziţiei böhmitului în γ- sau γ_1-alumină (520—540°C). Este de asemeni prezent un slab efect endotermic, caracteristic transformării unei forme de alumină cu grad de hidratare intermediar între bayerit şi böhmit (420—450°C).

Dacă la introducerea acidului azotic se formează azotat de aluminiu, atunci curba termodiferenţială a aluminelor tratate cu acid va prezenta — în afară de efectele termice care însoţesc pierderea apei de structură — efectele termice tipice descompunerii azotatului de aluminiu.

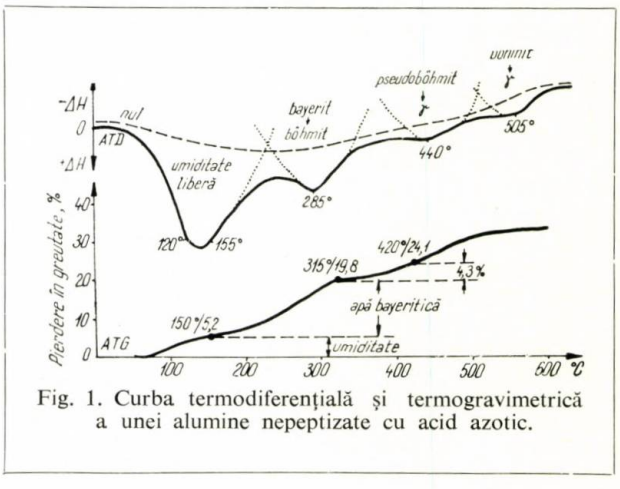


Fig. 1. Curba termodiferenţială şi termogravimetrică a unei alumine nepeptizate cu acid azotic.

* Lucrare prezentată la cel de-al 36-lea Congres Internaţional de Chimie Industrială, Bruxelles, septembrie 1966.

Curba termodiferenţială a azotatului de aluminiu (fig. 2), cristalizat cu nouă molecule de apă, indică o primă pierdere a apei la 70—80°C, corespunzînd tranziţiei nonahidratului în octohidrat, apoi un puternic efect endotermic care începe la 100°C, o dată cu trecerea octohidratului în hexahidrat, şi care culminează cu descompunerea azotatului (150—160°C). Efectele termice constatate experimental sînt confirmate de literatura de specialitate [5 şi 6].

Pentru a studia influenţa acidului azotic asupra aluminei hidratate, au fost preparate şi analizate mai multe probe conţinînd 4, respectiv 8, 12, 16 şi 20% acid azotic în greutate faţă de oxidul de aluminiu conţinut în alumina necalcinată. Extrudatele, obţinute printr-o duză cu diametrul de 1,5 mm, la o presiune variind între 15 şi 25 kgf/cm², sînt uscate în aer timp de aproximativ 24 ore, cînd se atinge umiditatea de echilibru.

Analiza termică diferenţială a acestor probe prezintă o serie de efecte endotermice tipice pentru aluminele tratate cu acid azotic.

Paralel cu creşterea conţinutului în acid azotic, maxima endotermică de la 140—160°C, care cumulează degajarea umidităţii libere a probei şi descompunerea azotatului de aluminiu format, creşte în intensitate (fig. 3—7). Mărirea amplitudinii poate fi atribuită formării unei cantităţi tot mai mari de azotat de aluminiu, o dată cu creşterea proporţiei de acid. Se observă că la probele tratate cu o cantitate mai mare de acid azotic (de ex. 20%), efectul termic se deplasează pînă la 160—200°C, fenomen care s-ar putea explica printr-o viteză mai mică de descompunere a azotatului de aluminiu faţă de viteza de încălzire a sistemului termodiferenţial.

Majoritatea curbelor termodiferenţiale ale aluminelor tratate cu acid azotic prezintă o slabă inflexiune endotermică la 60—80°C: ea poate fi atribuită tranziţiei nonahidratului azotatului de aluminiu în octohidrat sau, mai repede, descompunerii unor mici cantităţi de acid azotic, care nu au reacţionat cu alumina (fig. 3, 4, 6, 7). Pentru a dovedi descompunerea acidului azotic la această temperatură, a fost supusă analizei termodiferenţiale o probă de silicagel impregnat în prealabil cu 20% acid: curba prezintă un prim efect endotermic la 60°C, efect care nu este propriu deshidratării silicagelului (170°C, fig. 10).

Prezenţa bayeritului în aluminele tratate este ilustrată de efectul endotermic de la 280—310°C. Paralel cu creşterea cantităţii de acid azotic, amplitudinea acestui efect scade, cumulîndu-se, la probele tratate cu 12 — respectiv 16% —, fie cu efectul termic caracteristic descompunerii azotatului de aluminiu, fie cu efectul termic de la 450°C (fig. 5 şi 6). La proba tratată cu 20% acid azotic, endoterma descompunerii bayeritului dispare, ca urmare a disimulării sale prin maxima foarte amplă de la 160—200°C, caracteristică pierderii umidităţii şi descompunerii azotatului de aluminiu. Pierderea apei de structură a bayeritului conţinut de această probă poate fi pusă în evidenţă prin analiza termodiferenţială a unui eşantion, calcinat în prealabil timp de 4 ore la 200°C. Prin acest tratament, efectul termic caracteristic degajării umidităţii libere şi descompunerii azotatului este eliminat (fig. 7, *8*).

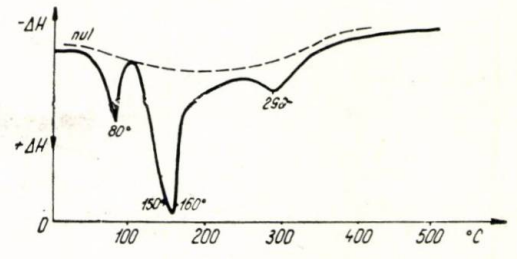


Fig. 2. Curba termodiferenţială a $(NO_3)_3Al \cdot 9H_2O$.

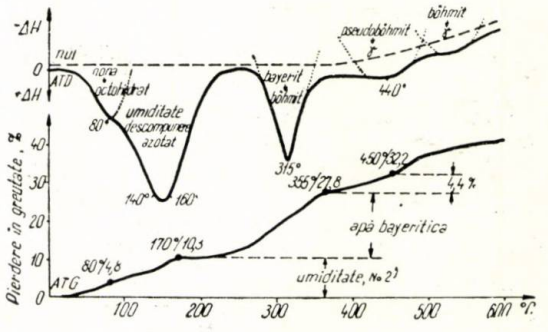


Fig. 3. Curba termodiferenţială şi termogravimetrică a aluminei peptizate cu 4% HNO_3.

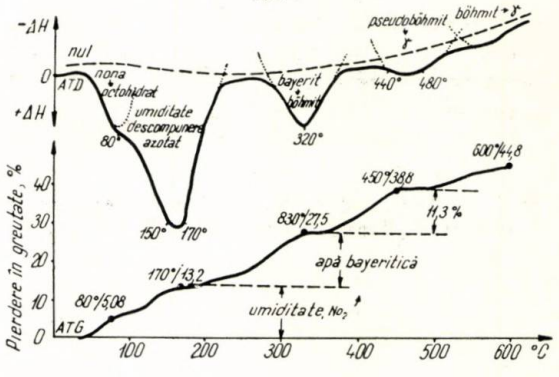


Fig. 4. Curba termodiferenţială şi termogravimetrică a aluminei peptizate cu 8% NO_3H.

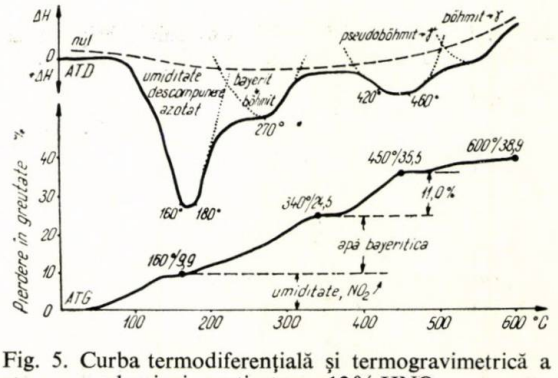


Fig. 5. Curba termodiferenţială şi termogravimetrică a aluminei peptizate cu 12% HNO_3.

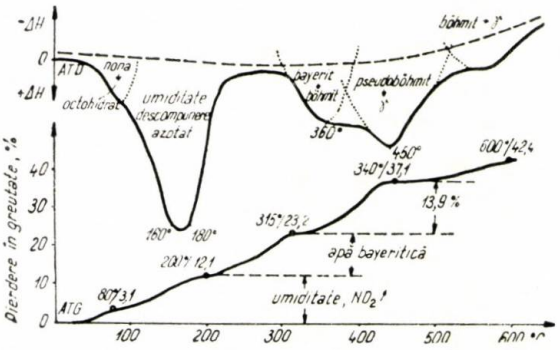


Fig. 6. Curba termodiferențială și termogravimetrică a aluminei peptizate cu 16% HNO_3.

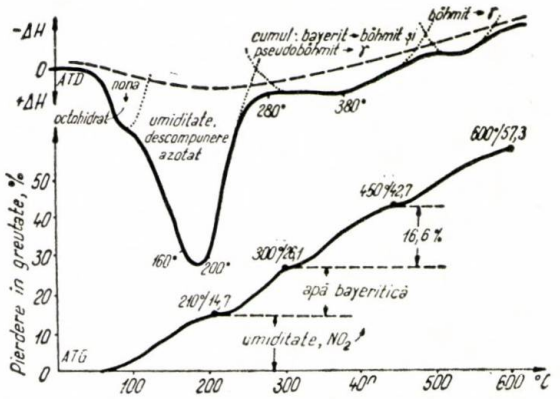


Fig. 7. Curba termodiferențială și termogravimetrică a aluminei peptizate cu 20% HNO_3.

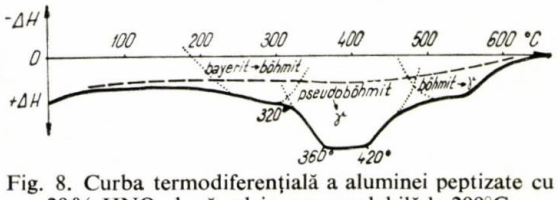


Fig. 8. Curba termodiferențială a aluminei peptizate cu 20% HNO_3 după calcinarea prealabilă la 200°C.

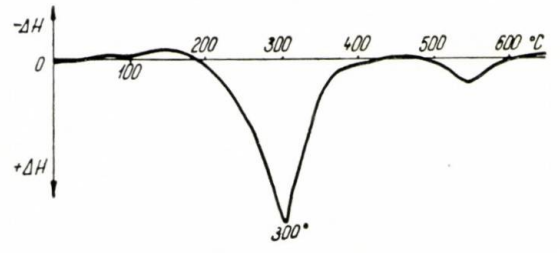


Fig. 9. Curba termodiferențială a oxidului obținut prin descompunerea la 200°C a azotatului de aluminiu.

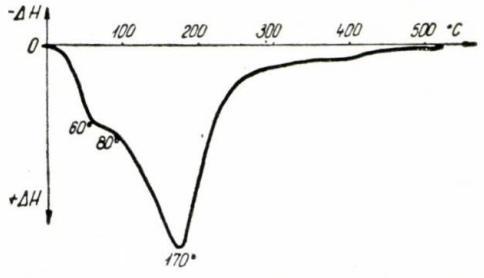


Fig. 10. Curba termodiferențială a silicagelului impregnat cu HNO_3.

Micșorarea cantității de bayerit, paralel cu creșterea conținutului în acid azotic, nu coincide cu observația experimentală conform căreia, la descompunerea azotatului de aluminiu, se formează într-o primă etapă β-trihidrat. Într-adevăr, analiza termodiferențială a oxidului de aluminiu obținut prin descompunerea termică a azotatului de aluminiu (fig. 9) timp de 4 ore la 200°C indică transformările structurale tipice pentru bayerit. În consecință, ar trebui ca, paralel cu creșterea concentrației în acid azotic și în contul măririi conținutului de azotat de aluminiu, concentrația în bayerit a aluminei hidratate să crească, ceea ce experimental nu se constată. Mai mult, dacă introducerea acidului azotic nu ar avea ca efect apariția unor alumine cu o structură și un grad de hidratare deosebite de ale bayeritului și böhmitului, atunci, prin scăderea conținutului de bayerit, ar trebui ca böhmitul să crească, deci ar trebui ca amplitudinea efectului endotermic caracteristic pierderii de apă de structură a monohidratului (520—540°C) să se mărească proporțional cu cantitatea de acid introdusă: nici acest lucru nu se constată experimental. Din examinarea curbelor termodiferențiale se constată, însă, că, paralel cu creșterea proporției de acid azotic, amplitudinea efectului termic de la 450°C crește sensibil, dovedind că prin acest tratament are loc modificarea compoziției de fază inițiale a aluminei hidratate, în sensul formării unui nou constituent. Temperatura la care are loc transformarea este proprie atît descompunerii diasporului [7], cît și pseudoböhmitului. Cum însă prin pierderea apei de constituție a diasporului s-ar forma α-alumină, ale cărei linii de difracție nu sînt prezente în roentgenogramele probelor tratate cu acid azotic și calcinate la 600°C, prezența diasporului în aceste alumine este exclusă. În consecință, singura transformare posibilă la 450°C rămîne tranziția pseudoböhmitului în γ-alumină de joasă temperatură [8].

Datele termogravimetrice concordă satisfăcător cu indicațiile analizei termodiferențiale. Creșterea concentrației în acid azotic determină creșterea pierderii în greutate a probelor în intervalul 80—170°C (tabela 1). Cum după preparare probele au fost uscate în același mod, deci umiditatea lor — atingînd valoarea de echilibru — este în principiu aceeași, mărirea pierderii în greutate în acest interval poate fi atribuită descompunerii tot mai mari de azotat de aluminiu.

Pierderea a_t ei de structură a bayeritului între 170 și 310—340°C scade progresiv cu conținutul de acid azotic, de la 17,5 la 11,4%; evident, conținutul de bayerit al aluminelor, calculat în baza acestei pierderi, scade și el de la 76 la 49%. Concomitent, pierderea în greutate între 310/340 și 450°C, corespunzătoare descompunerii pseudoböhmitului, crește simțitor, în special la probele cu un conținut ridicat de acid azotic. Este interesant de remarcat că suma pierderilor în greutate pentru aceste două intervale termice rămîne aproximativ constantă, variind între 25 și 28% gr. față de greutatea inițială a aluminei.

În fine, între 450 și 600°C are loc degajarea apei böhmitice: această pierdere în greutate este mai puțin caracteristică, deoarece atingerea echilibrului la 600°C, temperatură la care formarea γ-aluminei este certă,

Tabela 1

PIERDEREA ÎN GREUTATE LA DIFERITE TEMPERATURI A ALUMINELOR TRATATE CU ACID AZOTIC

Nr. crt.	Conținutul în acid azotic	Pierderea în greutate, %, în intervalul de temperatură, °C					Bayerit,* %
		20–80	80–170	170–310/340	310/340–450	450–600	
1.	0	—	5,2	14,6	4,3	8,5	63,2
2.	4	4,8	5,5	17,5	4,4	9,3	76,2
3.	8	5,1	8,2	14,3	11,3	6,0	62,0
4.	12	—	9,9	14,6	11,0	3,4	63,5
5.	16	3,17	9,0	11,1	13,9	5,3	47,6
6.	20	—	14,7	11,4	16,6	14,6	49,2

* Conținutul în bayerit a fost calculat în funcție de pierderea în greutate a probelor între 170–310/340°C.

solicită un timp mai îndelungat de calcinare decît cel folosit în analiza termogravimetrică.

Spectrele de difracție ale razelor X prezintă pentru aluminele tratate cu acid azotic numai liniile caracteristice bayeritului și bòhmitului: datorită concentrației scăzute și gradului de dispersie avansat, azotatul de aluminiu nu apare în aceste spectre.

Concomitent cu creșterea concentrației în acid, intensitatea de înnegrire a liniilor bayeritului scade, iar cea a liniilor böhmitului crește. Deoarece constantele reticulare ale böhmitului și pseudoböhmitului sînt asemănătoare, liniile lor din spectrul de difracție se suprapun [11]: apariția și creșterea concentrației în pseudoböhmit se observă practic doar prin aceea că liniile lor tipice devin mai difuze și mai intense.

Din datele analizei termice și roentgenografice se ajunge la concluzia că introducerea acidului azotic în alumina calcinată duce la modificări esențiale în compoziția ei de fază. Astfel, prin tratarea cu acid azotic, o parte din alumina hidratată reacționează formînd azotat de aluminiu. În timpul activării termice, acea parte din acidul azotic care nu a reacționat și care rămîne în exces în alumină se descompune cu degajare de oxizi de azot în jurul temperaturii de 70°C. Ulterior, la aproximativ 140–160°C, azotatul de aluminiu format se descompune trecînd în bayerit, apoi la böhmit și, în fine, în γ-alumină. În acest mod este afectat din primul moment raportul dintre bayerit și böhmit și dacă nu ar avea loc și alte modificări, atunci, paralel cu adăugarea acidului azotic, alumina ar deveni predominant bayeritică.

O a doua modificare a structurii aluminei este condiționată direct de mediul puternic acid și constă în creșterea puternică a concentrației în pseudoböhmit a probelor. Fiind obținută prin precipitare la un *p*H foarte apropiat de 7, faza de monohidrat a aluminelor netratate cu acid azotic nu este integral cristalizată: ea constă dintr-un amestec de böhmit bine cristalizat, care se descompune termic în γ-alumină la 520–540°C și un pseudoböhmit cu structură cristalină foarte slab dezvoltată și mai puțin stabil din punct de vedere termic. Această ultimă fază se descompune la 450°C într-o γ-alumină de joasă temperatură [9]. Introducerea acidului azotic în cantități mai mari (10–20%) față de alumina hidratată determină apariția unor noi cantități de pseudoböhmit, suplimentare față de conținutul inițial: această transformare afectează atît conținutul de bayerit, cît și cel de böhmit, ale căror concentrații scad concomitent cu creșterea conținutului în acid azotic. În acest fel se explică micșorarea pierderilor în greutate observată la analiza termogravimetrică pentru intervalele termice caracteristice tranziției bayeritului în böhmit și böhmitului în γ-alumină. Pe de altă parte, cum conținutul de apă de structură al pseudoböhmitului este mai mare decît al böhmitului, raportul molar $H_2O : Al_2O_3$ variind între 1,7 și 2 [12], este explicabil de ce suma pierderilor de apă de structură între 170 și 450°C este aproximativ constantă.

O dovadă în sprijinul tranziției pseudoböhmitului în γ-alumină de joasă temperatură o constituie datele roentgenografice ale unei alumine tratate cu acid azotic (12%) și calcinată la diferite temperaturi (tabela 2, fig. 11).

Această alumină prezintă pînă la 300°C liniile de difracție specifice bayeritului și böhmitului, ultimele, mai difuze decît corespondentele lor din spectrul aluminei netratate cu acid, dovedind apariția pseudoböhmitului. La 300°C reflexele bayeritului dispar ca urmare a tranziției acestuia în böhmit: continuînd încălzirea, la 450°C, în spectrul de difracție apar liniile gama-aluminei. Transformarea este practic încheiată la 500°C. Evident, dacă în aluminele calcinate la 300°C ar fi prezent numai un böhmit cristalin, cu structură și grad de hidratare bine precizate, atunci tranziția acestuia în γ-alumină ar avea loc abia la 520–540°C, temperatură unanim admisă de T a i k i S a t o [9], T e r t i a n și P a p e é [11], T r a m b o u z e [10] și de alți autori. Apariția liniilor γ-aluminei la o temperatură inferioară nu poate fi explicată decît dacă se ține seamă de prezența pseudoböhmitului.

Existența pseudoböhmitului în aluminele tratate cu acid azotic explică, între altele, modificările care survin în textură (tabela 3). Dacă aluminele tratate prezintă — după activarea lor la 600°C — o densitate reală care variază în jurul valorii caracteristice γ-aluminei (respectiv 3,60 g/cm³) [13], densitatea aparentă crește paralel cu mărirea conținutului în acid azotic. Avînd un aspect sticlos și o structură mai compactă, pseudoböhmitul determină scăderea suprafeței specifice și a volumului total al porilor aluminei: aceste valori variază invers față de conținutul de acid azotic introdus în alumina hidratată.

Este de remarcat că raza medie a porilor, calculată conform relației

$$R = \frac{2 \cdot V}{S} \cdot 10^4 \text{ (Å)}$$

Tabela 2

DISTANȚELE DINTRE PLANURILE RETICULARE ȘI INTENSITĂȚILE LINIILOR DIN SPECTRELE DE DIFRACȚIE ALE UNEI ALUMINE HIDRATATE, TRATATE CU 12% HNO_3 ȘI CALCINATĂ LA DIFERITE TEMPERATURI

Etaloane (ASTM)						Alumină tratată cu 12% HNO_3 și calcinată la:									
Bayerit		Böhmit		γ-Al_2O_3		100°C		180°C		300°C		450°C		500°C	
dA	I	dA	I	dA	I	dA	I	dA	I	dA	I	dA	I	dA	I
—	—	6,11	100	—	—	5,903	ffi-d	5,923	ffi-d	6,233	ffi-d	6,233	fi-d	5,903	fi-d
4,72	100	—	—	4,56	40	4,704	ffs	4,704	s	—	—	—	—	—	—
4,36	70	—	—	—	—	4,257	ffs	4,279	s	—	—	—	—	—	—
3,19	25	3,16	65	—	—	3,141	fi-d	3,157	fid	3,179	fid	3,157	id	3,141	id
—	—	—	—	2,80	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2,39	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	2,346	53	—	—	2,323	fid	2,329	fid	2,343	fid	2,337	id	2,340	id
—	—	—	—	2,28	50	2,21	fs	—	—	—	—	—	—	—	—
2,21	65	—	—	—	—	—	—	2,21	s	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1,977	100	—	—	—	—	—	—	1,976	ffsd	1,995	id
—	—	1,860	32	—	—	1,848	fid	1,856	fid	1,852	fid	1,844	id	1,837	id
—	—	1,850	27												
1,71	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1,66	13	—	—	1,653	fs	1,638	s	1,663	s	1,657	fsd	1,649	ffsd
—	—	1,527	6	1,520	30	—	—	1,541	ffs	—	—	1,524	ffs	1,534	ffsd
—	—	1,453	16	—	—	1,440	ifi	1,439	ifi	1,436	i	1,431	id	1,431	id
—	—	1,434	9												
—	—	1,396	2	1,395	100	1,397	fs	1,394	s	—	—	1,397	fsd	1,392	si
—	—	1,383	6												
—	—	1,312	15	—	—	1,313	i	1,309	sid	1,309	si	1,309	sd	1,315	s
—	—	1,178	3	—	—	1,182	fs	1,178	fs	1,175	ffs	1,180	fsd	—	—
—	—	—	—	1,140	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1,133	5	—	—	1,135	si	1,131	si	1,133	s	1,132	sd	1,137	s
—	—	1,045	2	—	—	—	—	1,033	fs	—	—	—	—	—	—
—	—	0,931	2	—	—	—	—	0,953	sd	—	—	—	—	—	—
—	—	0,902	2	—	—	—	—	0,902	sd	—	—	—	—	—	—
—	—	0,866	1	—	—	—	—	0,864	sd	—	—	—	—	—	—

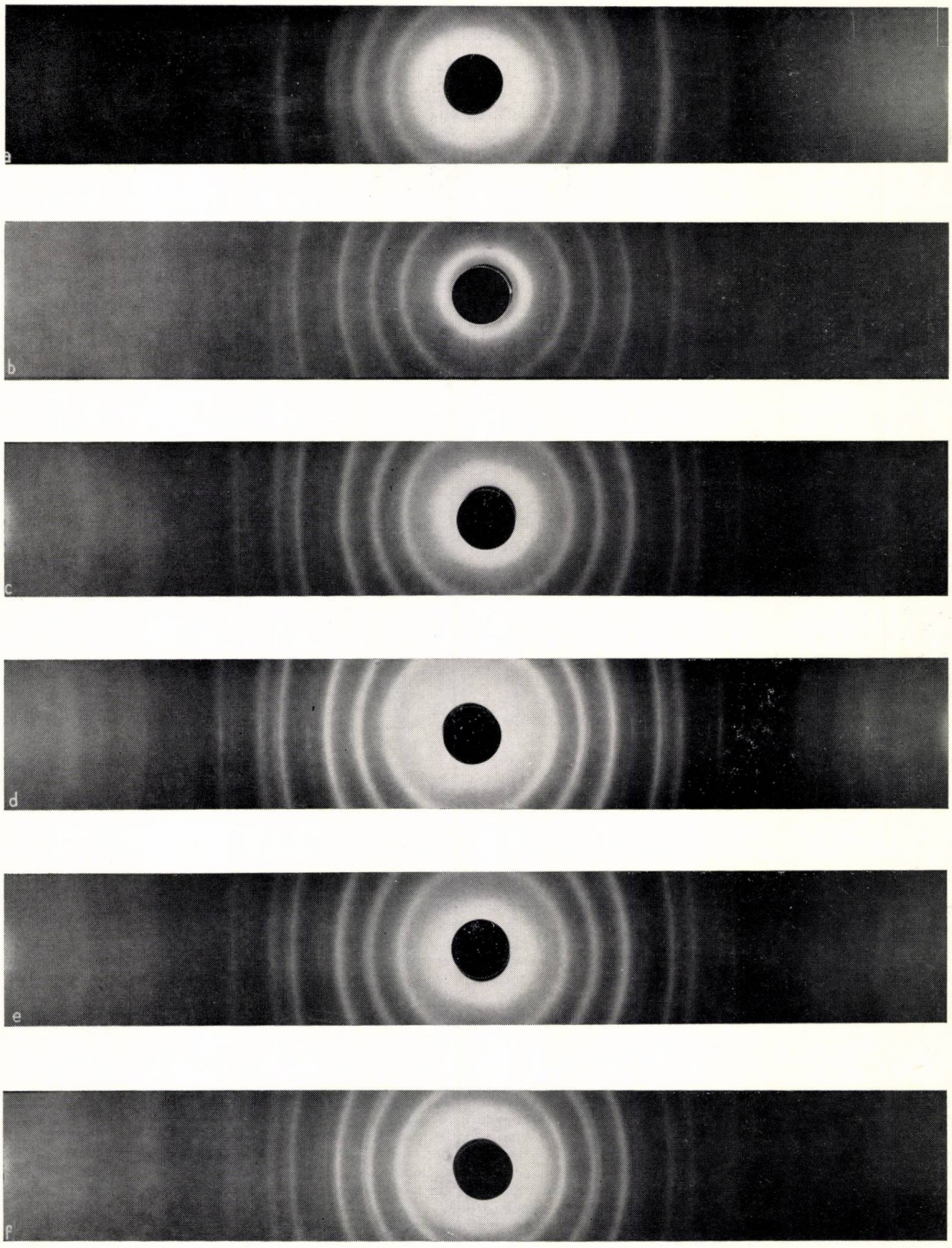


Fig. 11. Spectre de raze X ale unei alumine tratate cu 12% acid azotic, calcinată la diferite temperaturi:
a — alumină netratată, necalcinată; *b* — alumină tratată, uscată la 100°C; *c* — alumină tratată, calcinată la 180°C; *d* — alumină tratată, calcinată la 300°C; *e* — alumină tratată, calcinată la 450°C; *f* — alumină tratată, calcinată la 500°C.

Tabela 3

VARIAȚIA PROPRIETĂȚILOR TEXTURALE LA ALUMINELE TRATATE CU ACID AZOTIC, DUPĂ CALCINAREA LOR LA 600°C

Nr. crt.	Conținut în acid azotic, %	Densitatea		Volum total pori,	Suprafața specifică,	Raza medie, a porilor	Rezistența mecanică,
		reală, g/cm³	aparentă, g/cm³	cm³/g	m²/g	Å	kgf/g granulă
1.	4	3,40	1,32	0,46	235	39,0	3,65
2.	8	3,60	1,48	0,39	210	37,1	4,76
3.	12	3,47	1,60	0,33	172	38,4	4,98
4.	16	3,61	1,87	0,28	158	35,6	5,36
5.	20	3,71	1,74	0,32	170	37,5	5,64

unde V este volumul total al porilor, în cm³/g, iar S — suprafața specifică în m²/g, rămîne totuși constantă. De asemenea, se constată că rezistența mecanică a extrudatelor calcinate la 600°C crește paralel cu concentrația în acid azotic: o cantitate mai mare decît 20% acid azotic face ca extrudatele să devină ușor friabile, datorită formării masive de pseudoböhmit.

Concluzii

Prin introducerea acidului azotic în alumina hidratată, în proporție de 4—20% gr., se formează azotat de aluminiu. Acesta se descompune termic în γ-alumină, trecînd prin fazele de bayerit și böhmit.

La tratarea cu acid azotic, compoziția de fază a aluminelor, ca și textura lor suferă unele modificări în raport cu cantitatea de acid azotic/Al_2O_3 introdus: în principal, are loc formarea pseudoböhmitului, fază care prin descompunerea termică duce la forma de joasă temperatură a γ-aluminei. Apariția pseudoböhmitului, mai compact, face ca volumul de pori și suprafața acestor alumine, activate la 600°C, să scadă.

Tratarea cu acid azotic a aluminelor hidratate duce la creșterea rezistenței mecanice a extrudatelor.

Bibliografie

1. Innes, W. B. În: Anal. Chem., nr. 5, mai 1951, p. 759.
2. Brunauer, S., Emmet, P. H. și Teller, E., În: J. Am. Chem. Soc., **60**, 1938, p. 309.
3. Schumb, C. W. și Rittner, E. S. În: J. Am. Chem. Soc., **65**, 1943, p. 1692.
4. * * * Ullman's Encyklopädie der Technischen Chemie, **9**, München — Berlin, Ed. Urban & Schwarzenberg, ed. III, 1957, p. 277.
5. * * * Ullman's Encyklopädie der Technischen Chemie, **3**, München — Berlin, Ed. Urban & Schwarzenberg, ed. III, 1953, p. 425.
6. * * * Manualul Inginerului Chimist, **1**, Ed. tehnică, 1951, p. 120.
7. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minérale, **6**, Ed. Masson, Paris, 1961, p. 576.
8. Nahin, P. G. și Huffmann, H. C. I/E.C., **41**, 1949, p. 2 021.
9. Taiki Sato. În: J. Appl. Chem. **12**, nr. 1, 1962, p. 9.
10. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minérale, **6**, Ed. Masson, Paris, 1961, p. 579.
11. Tertian, R. și Papeé, D. În: J. Chim. Phys., **55**, nr. 5, 1958, p. 1.
12. Nicolescu, A., Gruia, M. și Nicolescu, I. V. În: Rev. Chim. **16**, nr. 11—12, 1965, p. 552.
13. * * * Ullman's Encyclopädie der Technischen Chemie, **3**, München, Berlin, Ed. Urban Schwarzenberg, ed. III, 1953, p. 369.

△ △ △

La fabrica de medicamente „Terapia" din Cluj a început construcția unei secții noi de pantotenat de calciu, un important component al unor biostimulatori. Noua secție va intra în funcțiune la sfîrșitul anului viitor. Ea urmează a fi înzestrată cu utilaje moderne, care vor asigura un înalt grad de automatizare a procesului de producție. Investiția a fost încredințată spre realizare colectivului întreprinderii de construcții și montaje pentru chimie și rafinării din Cluj.

Domeniul de utilizare al izotopilor, se lărgește continuu. Ei sînt tot mai mult folosiți pentru urmărirea unor procese tehnologice complexe, pentru determinări speciale.

Între întreprinderile care au trecut la experimentarea izotopilor se numără și Combinatul chimic din Tîrnăveni.

Colectivul de cercetători a efectuat determinări la carbid pentru verificarea posibilității de colectare a ferosiliciului prin scurgerea lui din cuptoarele I și II. Determinările s-au făcut pentru prima oară la cuptorul II carbid.

În același timp izotopii s-au experimentat și la cuptoarele de var. Obiectivul cercetărilor a fost acela al determinării vitezei de trecere a șarjei prin cuptor, în vederea stabilirii regimului optim de alimentare cu calcar și a regimului de scurgere a varului. De remarcat că determinările efectuate oferă colectivului tehnic al combinatului posibilitatea unor analize certe pe baza rezultatelor obținute.

Colaborarea Fabricii de antibiotice-Iași cu institutele de cercetări și proiectări se dezvoltă tot mai mult. Astfel, în cadrul sectorului de preparare a produselor galenice, s-au efectuat, în colaborare cu Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, probe tehnologice pentru asimilarea industrială a produselor: unguent cu heparină, unguent cu triancinolonă, unguent cu triancinolonă și saprosan, supozitoare hemorzon cu xilină.

Colaborarea cu Institutul de proiectări pentru industria de sinteză organică IPROSIN s-a materializat în proiectele de montaje pentru sectorul de semisinteză și biostimulatori.

Actuala secție de fermentație a vitaminei B12 se reprofilează pentru fabricarea acidului 6-aminopenicilanic. De asemenea, în cadrul stației pilot se experimentează o rețetă îmbunătățită pentru penicilina G, folosindu-se ca precursor fenilacetatul de sodiu, în loc de fenilacetamidă. Activitatea obținută cu noua rețetă este cu 10% mai mare decît rețeta regulamentară.

De cîțiva ani, la fabrica de tananți „Argeșul" din Pitești, se desfășoară lucrări de cercetare privind îmbunătățirea calității extractului tanant și valorificarea epuizatului de stejar rezultat după extracția taninului. Merită amintită aici aplicarea procedeului de obținere a extractului tanant cu caracteristici ameliorate prin schimbători de ioni; o realizare importantă este și obținerea furfurolului din epuizatul de stejar. În urma rezultatelor obținute s-a făcut un studiu tehnico-economic pe baza căruia s-au alocat investiții pentru construirea unei fabrici de furfurol cu o capacitate de 3 000 t în final. În felul acesta va putea fi valorificată întreaga cantitate de epuizat, întreprinderea realizînd beneficii anuale de 10.830.000 lei. În prezent, în fabrică se continuă cercetările privind îmbunătățirea extractului taninului de stejar, extracția taninului de stejar pe principiul difuziei continue, procedeul de obținere a fluidizanților din produse reziduale tanante și altele.

D. Grigoriu şi M. Bogdan

UNELE ASPECTE ALE PROCESULUI DE EXTRACŢIE, REZULTATE DIN SELECTIVITATEA DE GRUPĂ ŞI DE SERIE A SOLVENŢILOR SELECTIVI

În aprecierea solvenţilor selectivi utilizaţi în extracţia lichidă, printre principalele criterii folosite sînt selectivităţile de grupă şi de serie, la diluţie infinită.

Pentru calcularea selectivităţilor de grupă şi de serie, precum şi a coeficienţilor de distribuţie la diluţie infinită, în procesele de separaţie, este necesară cunoaşterea coeficienţilor de activitate (γ°) la diluţie infinită.

Se ştie [2, 10, 13] că, în cazul extracţiei cu doi solvenţi parţial miscibili sau nemiscibili, expresia coeficientului de distribuţie la diluţie infinită (m^0) se reduce la raportul coeficienţilor de activitate a componentului în speţă (de exemplu, a unei hidrocarburi aromatice γ^0_A), la diluţie infinită în cei doi solvenţi (solventul principal S, solventul secundar s).

Deci:

$$m^0_A = \frac{\gamma^0_{As}}{\gamma^0_{AS}} \tag{1}$$

În mod analog, coeficientul de distribuţie a unei hidrocarburi parafinice (P), la diluţie infinită în doi solvenţi, este:

$$m^0_P = \frac{\gamma^0_{Ps}}{\gamma^0_{PS}} \tag{2}$$

Selectivitatea de grupă (β°), care reprezintă uşurinţa cu care solvenţii pot separa diferitele clase de componenţi (de exemplu aromaticele, de parafine), este definită prin raportul coeficienţilor de distribuţie ai substanţelor de separat:

$$\beta^0 = \frac{m^0_A}{m^0_P} \tag{3}$$

Selectivitatea de serie (σ°) indică abilitatea unei perechi de solvenţi de a separa termenii unei serii organice şi în cazul separării termenilor unei serii omologe de hidrocarburi se calculează uzual prin raportul coeficienţilor de distribuţie ai octanului şi heptanului la diluţie infinită în solvenţii respectivi:

$$\sigma^0 = \frac{m^0_0}{m^0_H} \tag{4}$$

În prezenta lucrare se examinează corelaţiile dintre mărimea coeficienţilor de activitate la diluţie infinită, structura solvenţilor şi temperatură, eficienţa solvenţilor din punctul de vedere al selectivităţilor de grupă şi de serie şi pe baza datelor examinate se desprind unele concluzii cu caracter general.

1. Coeficienţii de activitate şi natura hidrocarburilor

Coeficienţii de activitate ai unor hidrocarburi la diluţie infinită într-o serie de solvenţi principali (bioxid de sulf, sulfolan, dimetilsulfoxid, dietilenglicol, furfurol, carbonat de propilenă şi γ-butirolactonă) şi solvenţii secundari (*n*-heptan, *n*-decan, cetan, metilciclohexan şi toluen), necesari determinării caracteristicilor menţionate ale procesului de extracţie, au fost calculaţi după ecuaţiile lui Hildebrand şi Scott [6], Pierotti [10], van Laar [11], sau preluaţi direct din literatura de specialitate [1, 5, 14]. Valorile respective sînt redate în tabela 1.

Din analizarea acestor date se desprind următoarele:

a) coeficienţii de activitate γ° în solvenţi polari (nr. 1—7) scad în ordinea: hidrocarburi parafinice, alchilbenzenice, alchilnaftalenice. Aceasta se explică prin variaţia inversă a solubilităţii acestor hidrocarburi în solvenţi polari;

b) coeficienţii de activitate γ° în *n*-heptan cresc în ordinea: hidrocarburi parafinice, alchilbenzenice, alchilnaftalenice, fapt care se datoreşte, desigur, creşterii diferenţei de structură între moleculele respective;

c) în cadrul unei serii omologe, cu creşterea numărului de atomi de carbon în moleculă, coeficienţii de activitate γ° cresc atît în solvenţii polari, cît şi în cei nepolari (a se vedea în special cazurile 4 şi 8);

d) cu scăderea temperaturii, coeficienţii de activitate γ° cresc, dar această variaţie este în general mică.

2. Solventul principal

În cazul extracţiei cu doi solvenţi, coeficientul de distribuţie la diluţie infinită, m°, al omologilor unei serii organice, între o pereche de solvenţi dată, poate fi exprimat cu ajutorul relaţiei propuse de Alders [2]:

$$\log m^\circ = a - b\,n \tag{5}$$

în care a şi b sînt constante, iar n numărul de atomi de carbon din moleculă.

Valoarea lui «b» este aceeaşi pentru o pereche dată de solvenţi, indiferent de seria omologă, pe cînd «a» are o valoare diferită pentru fiecare serie omologă. În consecinţă, dacă se reprezintă grafic $\log m^\circ$ în funcţie de numărul de atomi de carbon din moleculă, vor rezulta drepte paralele, fiecare dintre ele fiind caracteristică unei anumite serii omologe. În figura 1 se prezintă această variaţie pentru perechea de solvenţi furfurol — *n*-heptan, la 70 şi 40°C, pe baza datelor din tabela 1. Seriile omologe de hidrocarburi considerate sînt alchilnaftalene, alchilbenzeni şi parafine. Se pot reprezenta în asemenea diagrame şi alte serii omologe, ca hidrocarburi alchilantracenice, alcooli, cetone, aldehide etc.

Deal a constatat că valorile coeficienţilor de distribuţie la diluţie infinită ai primilor membri din seriile omologe respective

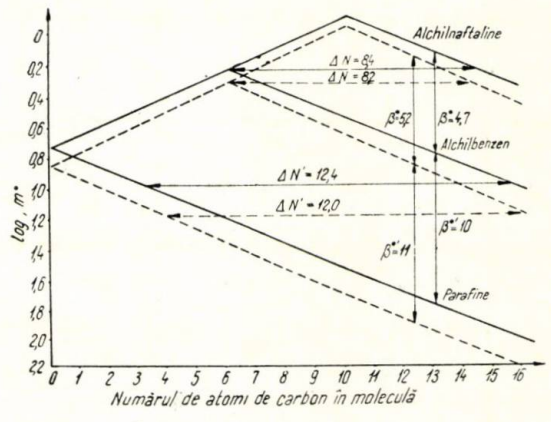


Fig. 1. Variaţia logaritmului coeficienţilor de distribuţie m°,m funcţie de numărul atomilor de carbon ai hidrocarburilor în cazul extracţiei cu furfurol — *n*-heptan: ——— 70°C; — — — 40°C.

Tabela 1

COEFICIENȚI DE ACTIVITATE ȘI DE DISTRIBUȚIE LA DILUȚIE INFINITĂ ÎN SOLVENȚI ANHIDRI

Nr. crt.	Solventul	Temperatura, °C	Coeficienți de activitate la diluție infinită									Coeficienți de distribuție la diluție infinită *									Bibliografia pentru cazurile în care γ^{∞} a fost preluat direct din literatură
			parafine				alchilbenzeni			alchilnaftaline		parafine				alchilbenzeni			alchilnaftaline		
			C_4	C_6	C_7	C_8	C_6	C_7	C_{10}	C_{10}	C_{11}	C_4	C_6	C_7	C_8	C_6	C_7	C_{10}	C_{10}	C_{11}	
1	Bioxid de sulf	—25	28,5*	55 44,2*			1,40					0,0351	0,0179 0,0226			1,11					[5]
2	Sulfolan	25			100,0	135,0		4,16						0,010	0,0074		0,362				[14]
3	Dimetilsulfoxid	25			107,0	155,0		5,0						0,00934	0,00645		0,297				[14]
4	Furfurol	40			28,5		2,38	3,53		2,27				0,035		0,492	0,390		1,23		
		70		16,7	20,0	32,9	1,86	2,56	5,0	1,94				0,050		0,597	0,495		1,38		
5	Dietilenglicol	50			110,0	159,0		10,0						0,00909	0,00629		0,134				[14]
6	Carbonat de propilenă	25																0,32	1,82	1,35	[1, 3]
		25**																0,17	1,10	0,80	[1, 3]
7	γ-Butirolactonă	25**																0,25	1,38	0,04	[1, 3]
8	*n*-Heptan***	—25			1		1,55	2,00													
		25			1		1,24	1,485													
		40			1		1,17	1,375		2,79											
		50			1			1,34													
		70			1		1,11	1,27		2,68											
9	Cetan	25			1,08			1,16													
10	Metilciclohexan	25			1,007			1,21													
11	Toluen	25			1,44			1,00													

* În cazurile 1—5, solventul secundar a fost n-heptanul. În cazurile 6 și 7 solventul secundar a fost *n*-decanul.
** Conținutul de apă în solvent: 10% gr.
*** În toate cazurile s-a considerat coeficientul de activitate al hidrocarburilor parafinice, la diluție infinită în *n*-heptan, egal cu 1,0.
\+ S-au folosit datele de solubilitate reciprocă prezentate de Satterfield [12].

se situează pe o linie dreaptă [4]. Ca urmare, la trasarea unei diagrame ca aceea din figura 1, pentru toate seriile omologe care interesează, este necesar să se cunoască numai trei coeficienți de distribuție, dintre care doi din aceeași serie omologă și unul pentru o serie oarecare.

Cele expuse au fost verificate pentru perechea de solvenți furfurol — *n*-heptan. Astfel, figura 1 a fost trasată pe baza a trei coeficienți de distribuție (doi din seria alchilbenzenilor și unul din seria parafinelor), redați în tabela 1, și anume:

Componentul	m° 40°C	m° 70°C
n-Heptan	0,035	0,05
Benzen	0,492	0,597
Toluen	0,390	0,495

Coeficientul de distribuție la diluție infinită al naftalinei la 40 și 70°C rezultat din figura 1, astfel construită, se compară cu acela din tabela 1 (calculat din ecuația lui P i e r o t t i [10], după cum urmează:

	Din figura 1		Din tabela 1	
	40°C	70°C	40°C	70°C
Coeficientul de distribuție la diluție infinită al naftalinei	1,21	1,36	1,23	1,38

Se constată o bună concordanță între valorile obținute pe cele două căi, ceea ce îndreptățește ca reprezentarea grafică a coeficienților de distribuție m° pentru diferitele perechi de solvenți discutați mai jos să se facă numai cu ajutorul a trei coeficienți de distribuție.

Utilitatea acestor diagrame constă în aceea că ele conțin datele necesare pentru stabilirea selectivităților de grupă și de serie, precum și a coeficientului de distribuție, toate la diluție infinită. Astfel, logaritmul selectivității de grupă reprezintă diferența dintre logaritmul coeficienților de distribuție al seriilor omologe respective, pentru același număr de atomi de carbon în moleculă.

Pentru evaluarea diferiților solvenți principali (în cazul extracției cu doi solvenți), sub aspectul puterii de solvire, se va considera în cele ce urmează coeficientul de distribuție al α-metilnaftalinei (m°) și al toluenului ($m^{\circ\prime}$) ca termeni din cadrul seriilor omoloage alchilnaftalene și, respectiv, alchilbenzeni.

Selectivitatea de serie definită prin relația (4) reprezintă de fapt înclinarea dreptelor care exprimă variația coeficienților de distribuție cu numărul de atomi de carbon în moleculă (termenul « b » din ecuația lui Alders).

T r e y b a l [13] definește selectivitatea de serie într-un mod diferit, și anume prin diferența numărului de atomi de carbon (ΔN) dintre două serii omologe la o selectivitate de grupă egală cu unitatea. Potrivit cu această definiție, se va nota cu ΔN selectivitatea de serie pentru separarea hidrocarburilor alchilnaftalenice de cele alchilbenzenice, iar cu $\Delta N'$ — selectivitatea de serie pentru separarea alchilbenzenilor de parafine.

Cu datele din tabela 1 s-au trasat diagrame analoge cu aceea din figura 1, pentru perechile de solvenți bioxid de sulf — heptan, sulfolan — heptan, dimetilsulfoxid — heptan, dietilenglicol — heptan, carbonat de propilenă — decan și γ-butirolactonă — decan, iar pe baza acestor diagrame s-au calculat principalele caracteristici de extracție care sînt prezentate în tabela 2.

În aceeași tabelă se prezintă și datele privind extracția cu un singur solvent, pentru separarea hidrocarburilor alchilbenzenice de cele parafinice. Selectivitatea de grupă $\beta^{\circ\prime}$ reprezintă în acest caz raportul coeficienților de activitate ai *n*-heptanului și toluenului în solvent, iar coeficientul de distribuție ($m^{\circ\prime}$) reprezintă inversul coeficientului de activitate al toluenului la diluție infinită în solvent (Deal [5]).

Alegerea temperaturii de extracție pentru cazul sulfolanului și dietilenglicolului anhidru s-a făcut astfel încît să rezulte valori apropiate pentru selectivitate cu cele brevetate pentru acești solvenți, dar cu conținut de apă, așa cum se arată în continuare [9]:

Solventul	Temperatura de extracție, °C	Selectivitatea de grupă (β°) din brevete
Sulfolan cu 10% apă	70	12,5
Dietilenglicol cu 10% apă	150	4,3

Din tabela 2 reiese că pentru separarea alchilbenzenilor de alchilnaftaline, bioxidul de sulf este cel mai avantajos, deoarece posedă cea mai bună selectivitate de grupă (β°), cel mai ridicat coeficient de distribuție al α-metilnaftalinei (m°) și poate separa o materie primă cu un interval mai mare de fierbere (selectivitatea de serie ΔN cea mai mare).

Dietilenglicolul este cel mai dezavantajos, deoarece, pe lîngă o selectivitate de grupă și de serie slabă, prezintă cea mai mică putere de solvire. Restul solvenților se situează între aceste extreme.

Tabela 2

COMPARAȚIE ÎNTRE PRINCIPALELE CARACTERISTICI DE EXTRACȚIE ALE UNOR SOLVENȚI ANHIDRI, CALCULATE DIN VALORILE COEFICIENȚILOR DE ACTIVITATE LA DILUȚIE INFINITĂ

Hidrocarburile de separat →		Aromatice monociclice — aromatice biciclice				Aromatice monociclice — parafinice			Aromatice monociclice-parafinice	
solvent secundar →		heptan				heptan			fără solvent secundar	
solventul principal	temperatură, °C	selectivitate de grupă, (β°)	coeficient de distribuție (m°) al α-metilnaftalinei	selectivitate de serie (ΔN)	selectivitate de serie (σ°)	selectivitate de grupă, ($\beta^{\circ\prime}$)	coeficient de distribuție ($m^{\circ\prime}$) al toluenului	selectivitate de serie ($\Delta N'$) ***	selectivitate de grupă ($\beta^{\circ\prime}$)	coeficient de distribuție ($m^{\circ\prime}$) al toluenului
Bioxid de sulf	—25	14,8	5,11	11,3	—0,10	55	0,87	17,1	30,0	0,455
Sulfolan	25	11,1	1,15	7,9	—0,13	37,5	0,362	11,8	24	0,24
Dimetilsulfoxid	25	10,0	0,69	6,3	—0,16	31,8	0,297	9,0	21,4	0,20
Carbonat de propilenă*	25**	6,3	0,795	5,6	—0,15	20,9	0,456	8,5	—	—
	25	5,6	1,35	5,7	—0,13	14,4	0,795	8,6	—	—
Furfurol	40	5,2	0,955	8,2	—0,086	11,0	0,390	12,0	8,1	0,282
	70	4,7	1,10	8,4	—0,080	10,0	0,495	12,4	7,8	0,389
Dietilenglicol	50	5,7	0,182	4,9	—0,16	14,8	0,134	7,4	11,0	0,10
γ-butirolactonă*	25	5,5	0,932	4,2	—0,17	13,5	0,83	6,4	—	—

* Solventul secundar: *n*-decan.
** Conținut de apă în solvent: 10% gr.
*** Selectivitatea $\sigma^{\circ\prime}$ fiind egală cu σ° nu se mai specifică.

Este interesant de menționat că practic aceeași ordine în alegerea solvenților a rezultat și din selectivitățile și coeficienții de distribuție determinați de noi în condiții finite de extracție [7]. În cazul folosirii coeficienților de activitate la diluție infinită, diferențierile sînt însă mai pronunțate.

Pentru a reliefa mai bine importanța selectivității de serie definită prin valoarea ΔN, se va considera cazul în care materia primă supusă extracției este formată din alchilnaftaline și alchilbenzeni cu un număr de atomi de carbon cuprins între 10 și 21.

După cum rezultă din tabela 2, perechea de solvenți bioxid de sulf—heptan realizează $\Delta N \simeq 11$, pe cînd perechea dietilenglicol—heptan realizează $\Delta N \simeq 5$. Aceasta înseamnă că (la diluție infinită), în cazul extragerii complete a alchilnaftalenelor, în soluția de extract vor trece numai hidrocarburile alchilbenzenice cu 21—11 = 10 atomi de carbon în cazul bioxidului de sulf, pe cînd în cazul DEG vor trece acelea cu 21—5 = 17, adică cu 10 pînă la 17 atomi de carbon în moleculă.

Dacă se urmărește obținerea unei fracțiuni de alchilnaftaline pure, înseamnă că în soluția de rafinat vor trece hidrocarburile alchilnaftalenice cu următorul număr de atomi de carbon (n): în cazul SO_2: 10 + 11 = 21, deci se recuperează integral alchilnaftalinele, iar în cazul DEG: 10 + 5 = 15, adică alchilnaftalinele cu n între 15 și 21 atomi de carbon vor trece în rafinat.

Analizînd datele prezentate se pot desprinde următoarele concluzii generale privind procesul de extracție lichidă:

a. O pereche de solvenți cu caracteristici favorabile pentru separarea unor serii omologe (de exemplu alchilbenzeni de parafine) prezintă aceleași avantaje și în cazul separării altor serii omologe (alchilnaftaline de alchilbenzeni, alchilantraceni de alchilnaftaline etc.). Din acest punct de vedere perechea bioxid de sulf—heptan reprezintă cea mai eficace pereche de solvenți.

b. Faptul cunoscut că extracția cu doi solvenți realizează o separare mai bună decît aceea cu un singur solvent se oglindește și în valorile mai bune pentru selectivitățile de grupă și serie, precum și pentru coeficientul de distribuție, toate calculate pe baza coeficienților de activitate la diluție infinită.

c. Se constată că solvenții care posedă o putere de solvire mai mare permit în general să se supună la extracție și materii prime cu limite mai largi de fierbere (ΔN mai mare). Deci este indicat să se prefere pentru separarea dorită solvenți cu putere mai mare de solvire, în detrimentul selectivității, deoarece rația de solvent dictează în primul rînd costul extracției, iar faptul că se pot obține în același timp mai multe fracțiuni pure (ΔN mare) reduce simțitor prețul de cost al acestora.

d. La evaluarea diferiților solvenți cu privire la posibilitatea de separare a hidrocarburilor aparținînd unor serii omologe diferite, criteriul cel mai potrivit pentru definirea selectivității de serie este mărimea ΔN, întrucît aceasta ține seama în mod implicit de selectivitatea de grupă.

e. La același număr de atomi de carbon ai hidrocarburilor din seriile omologe care urmează a fi separate cu doi solvenți, selectivitatea de grupă este constantă, indiferent de greutatea moleculară a componenților. Cu creșterea numărului de atomi de carbon, puterea de solvire, respectiv coeficientul de distribuție la diluție infinită în perechea de solvenți folosită, scade (fig. 1) și, ca atare, trebuie mărită rația de solvent pentru obținerea acelorași purități de produse.

f. În cazul separării hidrocarburilor parafinice de alchilbenzeni cu un singur solvent, selectivitatea de grupă, la același număr de atomi de carbon în moleculele seriilor omologe nu mai este constantă în domeniul hidrocarburilor C_6 — C_9, unde, o dată cu creșterea greutății moleculare, selectivitatea de grupă scade (fig. 2).

Explicația acestei scăderi rezidă în faptul că în timp ce logaritmul inversului coeficientului de activitate al parafinelor la diluție infinită în solvent variază liniar cu numărul de atomi de carbon în moleculă pe tot domeniul greutăților moleculare, variația inversului logaritmului coeficientului de activitate al alchilbenzenilor cu pînă la 9 atomi de carbon în moleculă este o curbă (fig. 3).

Prin urmare, la extracția cu un singur solvent, pentru a se putea compara diferiții solvenți între ei, este necesar ca de fiecare dată să se lucreze cu aceeași pereche de hidrocarburi (de exemplu toluen și heptan). În literatura de specialitate unii autori folosesc diferite perechi de hidrocarburi, din care cauză rezultatele acestor lucrări nu sînt comparabile.

g. De regulă, variația coeficientului de activitate la diluție infinită cu temperatura este mică, de unde rezultă și o variație redusă a selectivităților și a puterii de solvire cu temperatura.

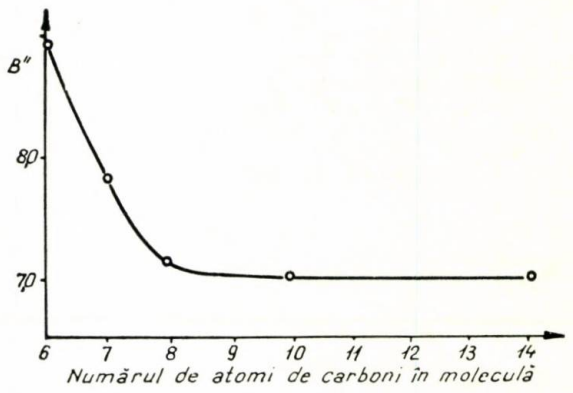


Fig. 2. Variația selectivității cu numărul de atomi de carbon la separarea hidrocarburilor alchilbenzenice și parafinice cu un singur solvent (furfurol, la 70°C).

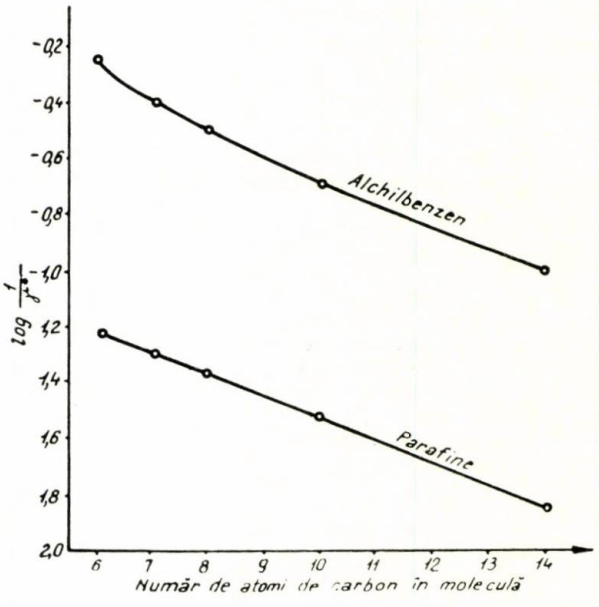


Fig. 3. Variația log ($1/\gamma^\circ$) cu numărul de atomi de carbon al hidrocarburilor parafinice și alchilbenzenice, la extracție cu un singur solvent (furfurol, la 70°C).

Aceasta înseamnă că pentru îmbunătățirea substanțială a unora dintre acești parametri, în practica extracției trebuie să se recurgă la modificări apreciabile în temperatura de lucru.

h. Prezența de apă în solvent determină, ca și scăderea temperaturii de extracție, o mărire a selectivității de grupă, o scădere a puterii de solvire și a selectivității de serie ΔN, ca urmare a micșorării solubilității hidrocarburilor în solvenți. Considerente asupra consumului de calorii sau de frigorii sînt acelea care, în principal, hotărăsc asupra condițiilor optime din punct de vedere tehnic-economic (folosirea unor temperaturi mai scăzute la extracție sau apă în solvent).

3. Solventul secundar

În cazul unui solvent principal dat, natura solventului secundar determină anumite valori pentru coeficienții γ° ai hidrocarburilor care urmează a fi separate și, prin aceasta, mărimea selectivității de grupă, de serie și a puterii de solvire.

Din relațiile (1) și (2) se observă că, prin schimbarea solventului secundar (s), se modifică $\gamma_{A_s}^\circ$ și $\gamma_{P_s}^\circ$, dar coeficienții de activitate ai acelorași hidrocarburi în solventul principal ($\gamma_{A_s}^\circ$ și $\gamma_{P_s}^\circ$) rămîn nemodificați.

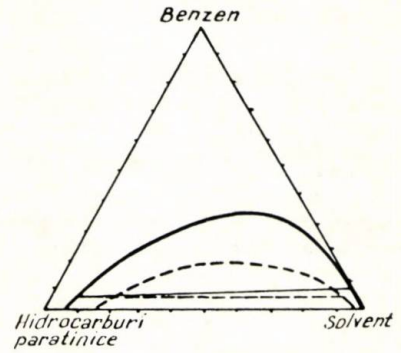


Fig. 4. Sistemul benzen-hidrocarburi parafinice-bioxid de sulf:
— *n*-decan; — — — *n*-butan la 29°C.

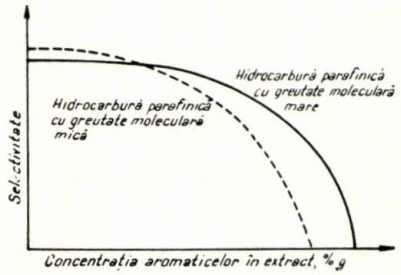


Fig. 5. Variația selectivității cu concentrația aromaticelor în extract.

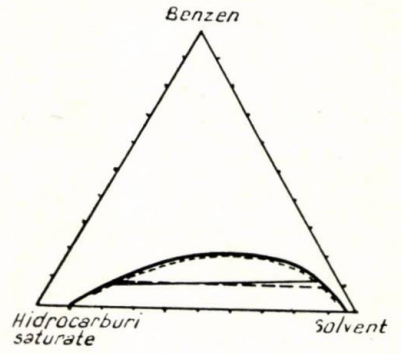


Fig. 6. Sistemul benzen-hidrocarburi saturate-bioxid de sulf:
— *n*-hexan; — — — ciclohexan la 29°C.

Pentru a se stabili sensul și măsura în care schimbarea solventului secundar modifică selectivitatea, s-a considerat separarea amestecului toluen — heptan la 25°C, folosind drept solvent principal sulfolanul, iar ca solvent secundar, pe rînd, *n*-heptanul, cetanul, metilciclohexanul și toluenul. Coeficienții de activitate γ° ai toluenului și *n*-heptanului în sulfolan la 25°C, precum și în heptan, cetan și metilciclohexan și toluen au fost arătați în tabela 1.

În tabela 3 se prezintă valorile coeficienților de distribuție la diluție infinită, precum și selectivitatea de grupă pentru separarea toluenului de heptan la 25°C cu solvenții menționați. Din această tabelă se observă că, folosind același solvent principal, creșterea greutății moleculare a hidrocarburii parafinice sau folosirea unei hidrocarburi naftenice cu același număr de atomi de carbon, în locul celei parafinice drept al doilea solvent, duce la micșorarea coeficienților de distribuție și a selectivității de grupă, ambele la diluție infinită. Acest sens de variație se datorește faptului că coeficienții de activitate ai toluenului la diluție infinită sînt mai mici în metilciclopentan și cetan decît în heptan, iar aceia ai heptanului în cetan și metilciclopentan sînt supraunitari. Înlocuirea heptanului cu cetan duce la variații mai mari decît înlocuirea cu metilciclopentan. În ceea ce privește înlocuirea heptanului ca solvent secundar cu toluenul, aceasta

Tabela 3

COEFICIENȚII DE DISTRIBUȚIE ȘI SELECTIVITATEA DE GRUPĂ LA DILUȚIE INFINITĂ ÎN DIFERIȚI SOLVENȚI SECUNDARI REZULTAȚI LA SEPARAREA TOLUENULUI DE HEPTAN

Solvent principal: sulfolan
Temperatura: 25°C

Solventul secundar	Coeficienții de distribuție la diluție infinită		Selectivitatea de grupă, β°
	toluen	*n*-heptan	
n-Heptan	0,351	0,01	35,1
Cetan	0,278	0,0108	25,7
Metilciclohexan	0,291	0,01007	28,9
Toluen	0,239	0,0144	16,6

duce la cele mai pronunțate scăderi ale selectivității și coeficientului de distribuție al toluenului.

Micșorarea, din motivele arătate, a selectivităților și puterii de solvire la separarea alchilbenzenilor de parafine va duce la efecte similare și în cazul separării altor serii omologe, așa cum s-a arătat anterior.

Pentru a se cunoaște comportarea hidrocarburilor olefinice ca solvenți secundari, pe baza datelor publicate de Hildebrand și Scott [6] s-au calculat coeficienții de activitate ai toluenului și heptanului în butan și butene. Rezultatele (pe care nu le mai redăm aici) arată că folosirea olefinei ca al doilea solvent are același efect și, aproximativ, același ordin de mărime ca folosirea unei hidrocarburi naftenice în locul celei parafinice.

Rezultatele obținute de Hutton [8] în condiții de extracție la diluție finită arată însă că creșterea greutății moleculare la solventul secundar parafinic mărește selectivitatea.

Explicația acestui fenomen poate fi întrevăzută în faptul că selectivitatea scade cu creșterea concentrației hidrocarburilor aromatice în extract, așa cum se poate ușor observa din figura 4, care reprezintă curba binodală a sistemului bioxid de sulf-benzen-butan, respectiv bioxid de sulf-benzen-decan, ambele la —29°C [12].

Ținînd cont de cele arătate, pare probabil că selectivitatea unei hidrocarburi parafinice ușoare utilizate drept solvent secundar să aibă inițial (la diluție infinită) o valoare ridicată și apoi să scadă repede cu concentrația aromaticelor din extract, intersectînd curba unui solvent secundar parafinos cu greutate moleculară mai mare (fig. 5).

O asemenea modificare de comportare la trecerea de la diluție infinită la diluție finită nu s-a găsit în cazul înlocuirii unei hidrocarburi parafinice cu una naftenică sau olefinică cu același număr de atomi de carbon, ceea ce se explică prin identitatea practică între diagrama de echilibru a sistemelor în cauză (fig. 6) [12].

Din cele arătate rezultă că este util a se folosi datele bazate pe diluție infinită, care caracterizează procesul de extracție (selectivitatea de grupă, de serie, puterea de solvire), pentru selecționarea diferiților solvenți în primă aproximație. Pentru solvenții care vin în final în concurență este necesar să se ia însă în considerare și mărimile respective pentru diluții finite.

Bibliografie

1. * * * Brevet francez 1326487, 1. IV. 1963.
2. Alders, L. Liquid – liquid extraction, Theory and Laboratory Practice, Elsevier, Netherland, 1959.
3. Arich, G. și Constantinides, G., Brevet S.U.A., 3280024, 18. X. 1966.
4. Deal, C. H. , Derr, L. E. și Papadopoulos, N. M. În: I.E.C., **1** , nr. 1, 1962, p. 17.
5. Deal, C. H. și Derr, L. E. În: I.E.C., **3**, nr. 4, oct. 1964, p. 394.
6. Hildebrand, J. H. și Scott, L. R. The Solubilty of Nonelectrolytes, Reinhold Publishing Corportation, New-York, 1950.
7. Grigoriu, D. și Bogdan, M. Evaluarea solvenților la separarea hidrocarburilor alchilbenzenice de cele alchilnaftalenice, Lucrarea prezentată la Sesiunea științifică I.C.P.T., sept. 1967.
8. Hutton, G. D. În: Petroleum Refiner, **43**, nr. 8, 1964, p. 138.
9. Papadopoulos, N. M. și Deal, C. H. Brevet S.U.A. 2999892, 2. IX. 1962.
10. Pierotti, J. G., Deal, C. H. și Derr, L. E. În: I.E.C., **51**, nr. 1, 1959, p. 95.
11. Robu, V. I. Distilare – Fracționare, Editura tehnică, București, 1963.
12. Satterfield, M. C. ș.a. În: I.E.C., **47**, nr. 7, 1955, p. 1 458.
13. Treybal, E. R. Liquid Extraction, Mc Graw – Hill, New-York, 1963, p. 107.
14. Voetter, H. și Koster, G. C. W., Al VI-lea Congres Mondial al Petrolului, secția III, Frankfurt, 1963.

G. Bond

POSIBILITĂȚI DE OPTIMIZARE PRIN PROGRAMARE LA FAZA DE PRĂJIRE A FABRICĂRII ACIDULUI SULFURIC

A. Sectorul chimic dispune de cuptoare de prăjire de tipuri cu eficiență diferită, pe de o parte, iar pe de altă parte, datorită compoziției mineralogice variate a diverselor pirite, acestea se comportă deosebit la prăjire.

Considerînd trei tipuri de cuptoare și patru tipuri de concentrate, se pune problema cum să fie repartizate aceste concentrate pentru a se obține o producție maximă de acid.

Din datele instalațiilor respective se poate întocmi tabela 1:

Tabela 1

Instalația	Capacitatea nominală, mii t	Tipul piritei	Conținutul de sulf, %	Sulf rămas în cenușă față de greutatea inițială, %	Consumul de sulf flamabil pe t acid sulfuric	Cantitatea de acid sulfuric t/t rezultată dintr-o tonă de pirită
A	400	I.	40	1	0,34	1,15
		II.	36	0,8		1,04
		III.	44	0,5		1,28
		IV.	47	1		1,35
B	150	I.	40	2,5	0,380	1,03
		II.	36	3,0		0,88
		III.	44	2		1,12
		IV.	47	2,5		1,18
C	50	I.	40	3,5	0,400	0,93
		II.	36	3,5		0,83
		III.	44	3		1,04
		IV.	47	4		1,09

Rezultatele din tabela 1 pot fi restrînse în felul următor:

Instalația	Tipul piritei				Total capacitate
	I	II	III	IV	
A	1,15	1,04	1,28	1,35	400
B	1,03	0,88	1,12	1,18	150
C	0,93	0,83	1,04	1,09	50
Total disponibil	160	100	140	200	600

Pentru simplificare, s-a considerat totalul disponibil egal cu total capacitate. Eventuala inegalitate nu schimbă însă cu nimic mersul calculului.

Numerele din tabele reprezintă cantitatea de acid rezultată dintr-o tonă de concentrat de tipul j, pe instalația i.

Cantitatea totală de acid:

$$Q = \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{4} A_{ij} X_{ij}$$

trebuie să fie maximă, cu condiția:

$$\sum_{i=1}^{4} X_{ij} \leqslant A_j$$

A_j fiind disponibilul din concentratul j:

$$\sum_{j=1}^{4} x_{ij} \leqslant B_i$$

B_i fiind capacitatea instalației i:

$$X_{ij} \geqslant 0$$

Rezolvînd optimizarea, de exemplu, prin metoda simplex, se obține producție maximă de 713,7 mii t acid.

Instalația	Tipul concentratelor				Total capacitate
	I	II	III	IV	
A	10	50	140	200	400
B	150	—	—	—	150
C	—	50	—	—	50
Total disponibil	160	100	140	200	600

Alegerea se poate face luînd în considerare alte criterii (economice, de transport etc.).

Se poate lua drept criteriu de optimizare prețul de cost minim. Întrucît cheltuielile totale ale uzinelor rămîn constante, în afara materiei prime, aceasta înseamnă de fapt luarea în considerare simultană a cheltuielilor de transport minime cu producția maximă.

Problema poate fi generalizată, bineînțeles, pentru toate uzinele și tipurile de concentrate.

Funcția de eficiență poate fi calculată direct pentru minimum de cheltuieli sau — considerînd dualul problemei — pentru maximum de beneficiu.

B. O altă problemă care prezintă interes practic pentru modul de conducere a instalațiilor de prăjire este determinarea duratei prăjirii, adică a cantității optime de sulf remanent în cenușă.

Criteriul pe baza căruia se stabilește acest optim este economicitatea maximă.

Costurile de producție se compun din:
— costuri fixe pe unitate de timp;
— costuri fixe pe unitate de concentrat.
Din acestea se scad ca recuperări:
— energia calorică utilizată, care variază în funcție de diferența de temperatură dintre mediul intern al cuptorului și mediul ambiant (sau temperatura receptorului);
— cenușa considerată valorificabilă în siderurgie, la un conținut de sulf sub o anumită limită dată. În prezentul exemplu nu se ia în calcul rolul celorlalte impurități, a căror prezență nu poate fi influențată în cursul prăjirii.

Ca atare, cheltuielile de prăjire a unei tone de concentrat sînt:

$$N = N_0 + \alpha\, t - \beta\, \Delta T - \zeta N_1$$

unde:

N_0 reprezintă cheltuiala fixă pe tonă concentrat (transport, manipulare, sulf etc.);
t — durata prăjirii;
α, β — coeficient constant de transformare valorică;
N_1 — valoarea cenușii vandabile siderurgiei;
ζ = 1 sau 0, după cum cenușa are sau nu conținut de sulf sub valoarea critică.

Producția fazei de topire este φQ, unde φ reprezintă un coeficient ce exprimă gradul de folosibilitate al bioxidului, care va fi analizat în cele ce urmează, iar Q — cantitatea de bioxid de sulf produsă.

Criteriul de optimizare $F = \dfrac{N}{\varphi Q}$ trebuie să fie minim, dar se mai pot pune și condiții suplimentare, dintre care cele mai importante sînt:

1. Producția de acid sulfuric să fie mai mare sau cel puțin egală cu planul de producție:

$$\frac{\varphi\, Q}{at} \geqslant P$$

a reprezentînd consumul de sulf flamabil al instalației de contact, iar P — planul de acid sulfuric în unitatea de timp.

2. Cantitatea de sulf extrasă (arsă) să acopere necesarul total al producției de acid sulfuric.

3. Temperatura din cuptor trebuie să fie mai mare decît o valoare critică, sub care cuptorul se stinge:

$$T \geqslant T_c$$

Analizînd fiecare variabilă în parte, se constată că toate depind în fond de durata de prăjire sau — datorită interdependenței biunivoce — de conținutul de sulf în cenușa obținută. După cum rezultă din cele ce urmează, este mai convenabil să se aleagă drept variabilă independentă această cantitate de sulf remanentă după o prăjire de durata t/exprimată de exemplu în ore/C_t.

Se observă că viteza de prăjire are o valoare constantă ω în prima perioadă, timp în care conținutul de sulf scade de la o valoare inițială C_0 la o limită bine stabilită C_1. Sub această valoare, viteza de epuizare a conținutului începe să scadă și este aproximativ invers proporțională cu conținutul în intervalul $C_1 - 0$.

O destul de bună aproximare se poate obține prin ecuația:

$$C_t = C_1 - \int_{\frac{C_0 - C_1}{\omega}}^{t} \frac{\delta}{C_1 - C_t}\, dt$$

unde δ este o constantă.

Variabilele C_t și t putînd fi separate, ecuația se rezolvă simplu, iar constanta de integrare se stabilește în funcție de condițiile-limită:

$$C_t = C_1; \quad t = \frac{C_0 - C_1}{\omega}.$$

De aici rezultă:

$$\Delta C = C_1 - C_t$$

$$t = \frac{(\Delta C)^2}{2\,\delta} + \frac{C_0 - C_1}{\omega}.$$

Cantitatea de bioxid de sulf produsă:

$$Q = 2\eta\,(C_0 - C_t),$$

unde 2 reprezintă raportul în greutate $\dfrac{SO_2}{S}$ și η randamentul de valorificare al sulfului la prăjire.

Coeficientul φ se determină în funcție de concentrația în bioxid de sulf a gazelor produse, considerînd că există un minimum λ_0 de bioxid în gazele convertite, care pentru instalația dată practic nu depinde de concentrația inițială λ a gazelor. Astfel:

$$\varphi = 1 - \frac{\lambda_0}{\lambda}$$

Temperatura medie din cuptor T depinde de cantitatea de căldură rezultată la prăjire și de concentrația gazelor:

$$T = \tau \frac{Q \cdot q}{A + Q}\, \Delta T = \tau \frac{Q \cdot q}{A + Q} - T_0$$

în care:

q este căldura de reacție;
A — cantitatea de aer necesar prăjirii;
τ — o constantă exprimată în grade/cal.

Variația enthalpiei cenușii se poate neglija la primă aproximație.

Avînd în vedere natura discretă (bivalentă) a coeficientului ζ, modul algebric de rezolvare necesită aplicarea unui algoritm de tip boolean, ceea ce — în condițiile neliniare — poate produce dificultăți. De aceea se recomandă soluția grafică.

În diagramele 1—7 se arată un exemplu de rezolvare grafică a problemei.

După cum se poate urmări, în toate aceste diagrame, drept variabilă independentă a fost considerată diferența $\Delta C = C_t - C_1$, deci reducerea conținutului de sulf sub limita C_1.

Din figura 1 se vede variația timpului de prăjire în funcție de reducerea acestui conținut și, deci, de creșterea diferenței ΔC. Timpul t_1 corespunde lui $\Delta C = 0$, deci duratei de reducere a sulfului de la C_0 la C_1. Pentru $\Delta C \in (0,\ C_1)$ interdependența este parabolică.

Figura 2 arată că producția de bioxid de sulf dintr-o tonă de pirită este proporțională cu ΔC, deci cu reducerea conținutului de sulf.

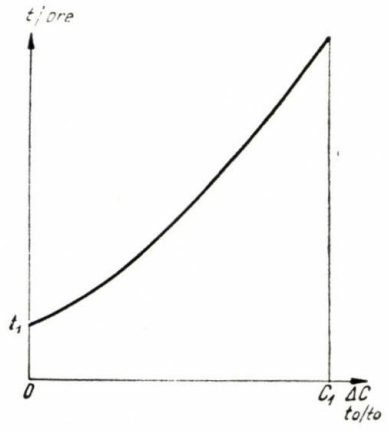


Fig. 1.

Fig. 2.

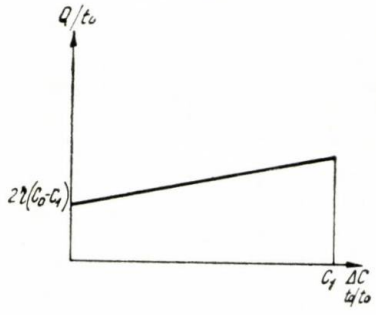
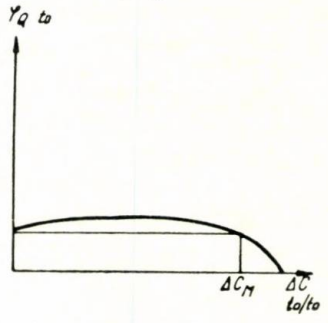


Fig. 3.



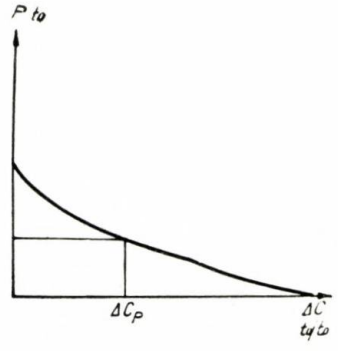


Fig. 4.

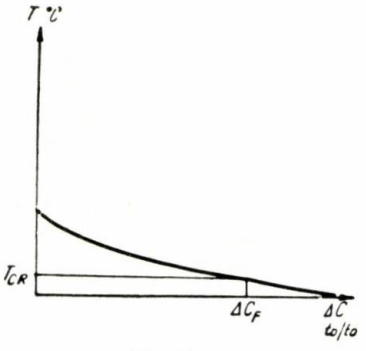


Fig. 5.

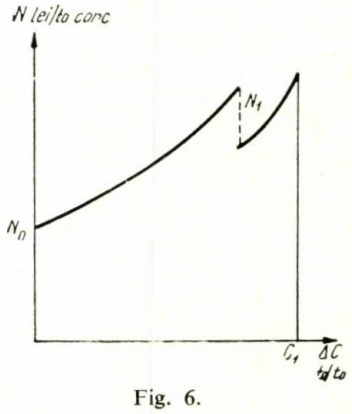


Fig. 6.

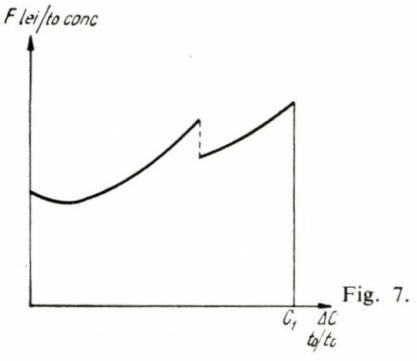


Fig. 7.

Figura 3 arată influența diluției crescînde a bioxidului — datorită creșterii duratei prăjirii, respectiv necesarului de exces de aer — asupra producției realizabile. ΔC_M corespunde maximului de sulf extractibil în condiția realizării planului cantitativ.

Figura 4 prezintă variația producției de acid sulfuric pe unitatea de timp. Această producție este maximă pentru $\Delta C = 0$, adică în cazul arderii numai a sulfului ușor flamabil, și scade cu creșterea lui ΔC. ΔC_p corespunde realizării planului.

În figura 5 se vede nivelul de interpretare a condiției impuse de criteriul $T \cdot \geqslant T_{cr}$. ΔC_F corespunde scăderii maxim admisibile a sulfului, fără periclitarea funcționării ei continue.

Figurile 6-a și a 7-a arată variația costurilor pe tonă de pirită, respectiv acid sulfuric. Saltul N_i prezentat punctat corespunde valorii cenușii vandabile.

Concluziile care se trag din figura 7 arată — ceea ce, de altfel, se verifică și în practică — că intensificarea prăjirii este rentabilă numai pînă la o limită.

Trebuie accentuat că diagramele 6 și 7 și concluziile trase pe urma lor trebuie supuse unor verificări periodice, la baza cărora trebuie să stea: variația prețurilor și costurilor; balanță de materii prime pe economie; balanța de acid sulfuric pe economie.

Modelul de calcul — deși a fost întocmit pe baza unor date culese în urma studiului funcționării cuptoarelor polietajate — poate fi aplicat și la alte tipuri, și în special la cuptoarele cu pat fluidizat. În funcție de ponderea economică a elementelor respective, calculul poate fi completat cu variațiile corespunzătoare ale bilanțului termic etc.

În cazul concentratelor metalifere, raportul de cheltuieli fiind cu totul diferit, calculul respectiv se face după alt model și, de fapt, face parte dintr-un ansamblu mai complex de criterii de optimizare.

Bibliografie

1. Amelin, A. G. ș.a. Bazele automatizării procesului de fabricare a acidului sulfuric prin metoda contact. Ed. tehnică St. Moscova, 1961. (Traducere).
2. Asperger, K. Neue Entwicklungstendenzen der Technik der Schwefelsäureherstellung. În Chem. Technik, nr. 6, 1964, p. 346–354.
3. Dalmau Ciménes, F. Etude de la récupération de la Chaleur produite au cours du grillage de la pyrite. În Chim. Ind. — Génie chimique, nr. 4, 1963, p. 111–117.
4. Duccker, W. W. și West, I. R. The manufacture of sulfuric acid. Teinhold Publ. Cap., New York, 1959.
5. Emelianov, A. I. Automatizarea sectorului de cuptoare al secției de fabricare a acidului sulfuric. În Mehanizația i avtomatizația proizvodstva, nr. 9, 1964, p. 9–11.
6. Fialco, G. M.: Avtomatizația proizvodstva cernoichisloti. Ind. Mașinostrolnie, Moscova, 1964.
7. Wasser, B. Die Schwefelsäurefabrikation. Ed. Vieweg Braunschweig, 1961.

C. Ceauşelu

INFLUENŢA MINIATURIZĂRII APARATELOR DE MĂSURĂ ŞI REGLARE ASUPRA EVOLUŢIEI AUTOMATIZĂRII INDUSTRIEI CHIMICE

În ultimele decenii, în toate domeniile ştiinţei şi tehnicii s-au făcut progrese remarcabile. Televiziunea, utilizarea energiei nucleare, calculatoarele electronice, zborul în cosmos şi atingerea marilor adîncimi ale oceanelor sînt numai cîteva dintre cele mai importante realizări. Era firesc ca şi în domeniul aparatelor de măsură şi reglare, care au ajutat la realizarea acestor mari cuceriri, să se facă progrese care să le permită a fi la nivelul cerinţelor. S-au remarcat tendinţe de dezvoltare în ceea ce priveşte realizarea de aparate care să acopere un domeniu din ce în ce mai mare al diversităţii măsurătorilor, mărirea preciziei şi miniaturizare.

Importanţa pe care o au aparatele de măsură şi reglare în industrie rezultă din diagrama din figura 1. Se constată că industria chimică se situează pe primul plan, şi în decurs de 10 ani (1955—1965) costul automatizării a crescut de la 5 la 10%, estimîndu-se ca după încă 10 ani să se ajungă la 15% din investiţia instalaţiei industriale [1]. Aceste creşteri nu se datoresc scumpirii aparatelor; deşi acestea devin din ce în ce mai complicate, în ultimul timp se constată o scădere a valorii lor ca urmare a existenţei unei producţii de mare serie. Mărirea costului automatizării se datoreşte faptului că procesele tehnologice devin din ce în ce mai diverse şi complicate, iar instalaţiile, construindu-se pe suprafeţe mari, cer multe măsurători şi un control centralizat.

Necesităţile crescînde de aparate au făcut pe cei ce le foloseau să ceară o scădere a preţului lor. În cazul unor instalaţii care nu cer utilizarea unui calculator electronic, se utilizează aparatura pneumatică, care este cu 25—40% mai ieftină decît cea electronică [2].

O cale generală de scădere a costului automatizării, valabilă atît pentru aparatură pneumatică, cît şi electronică, este miniaturizarea. Această tehnică, numai în foarte mică măsură este o modă; ea a apărut ca o necesitate economică şi a fost posibilă în mare măsură datorită creării elementelor electronice şi pneumatice de mici dimensiuni, cerute de tehnica zborului cosmic, şi a calculatoarelor electronice de mari performanţe.

★

Nu se poate vorbi de miniaturizarea aparatelor de măsură şi reglare, utilizate cu cea mai mare pondere în industria chimică şi petrolieră, fără a se vorbi de evoluţia camerelor de comandă şi, aşa cum s-a arătat, de costul total al automatizării. Miniaturizarea aparatelor are ca rezultat modificarea metodelor de măsurare, a principiilor de conducere a proceselor şi a arhitecturii camerelor de comandă.

În anul 1930 apar primele aparate indicatoare şi înregistratoare, de mari dimensiuni — 500 × 350 mm — cu ajutorul cărora se măsurau temperaturile, presiunile şi presiunile diferenţiale.

Aceste aparate foloseau un tub Bourdon, pentru a transforma impulsul de presiune într-o deplasare a unui vîrf pentru indicare sau înregistrare [3]. Ele erau utilizate în special pentru măsurători pe conductele de abur şi apă şi erau montate local.

După 1937, industria petrolului şi, în special, rafinăriile încep să folosească procedee noi pentru producerea de cantităţi din ce în ce mai mari de produse albe şi în special benzină. Alături de aparatele indicatoare şi înregistratoare existente, apar regulatoarele pneumatice, avînd dimensiuni în jurul valorilor de 400 × 400 mm. Datorită pericolului de explozie din rafinării, se utiliza numai aparatura pneumatică.

Aparatura electrică nu era utilizată, deoarece prezenta o nesiguranţă împotriva exploziilor. Din această cauză, aparatura electrică şi electronică rămăseseră în urma aparaturii pneumatice ca dezvoltare [4].

Crescînd numărul de aparate, ca urmare a dezvoltării instalaţiilor, se simte nevoia de a plasa aparatura pe tablouri locale. În acest fel, operatorul nu trebuie să se deplaseze continuu prin toată instalaţia, putînd supraveghea unele instalaţii de la aceste tablouri. Ele erau plasate în diverse locuri în secţii, distanţa între tablouri şi utilajele din proces neputînd întrece 20—30 m. Acest lucru se datora faptului că impulsurile de presiune nu puteau fi transmise la distanţe mai mari, conductele trebuind a avea anumite pante; în plus, capilarele ce legau bulbul manometric pentru măsurarea temperaturii, cu aparatul de măsură, nu puteau avea lungimi mai mari de 25—30 m. După anul 1944 apare transmiterul pneumatic care permite a se mări distanţa între traductor şi aparatul de măsură, pînă la 100 m şi cu anumite precauţii chiar pînă la 300 m [4]. În jurul anului 1950 apar aparate electrice şi ulterior electronice, pentru măsurarea temperaturii, folosind ca traductoare termocuplele sau termorezistenţele. Aceste aparate, înregistratoare în special, au dimensiuni mari. Tot în jurul anului 1950 încep să apară aparate indicatoare, înregistratoare sau regulatoare, de mici dimensiuni, ce oscilează în jurul valorilor 144 × 144 mm. Apar înregistratoare cu diagrama dreptunghiulară spre deosebire de cele existente pînă la acea dată, care aveau diagrame circulare.

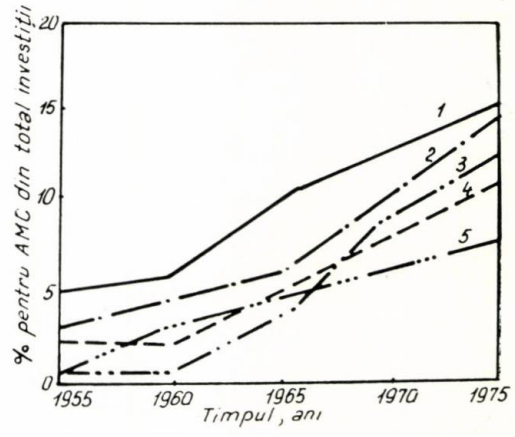


Fig. 1. Dinamica investiţiilor în automatizări:
1 ——— chimie şi petrol; 2 · — · metale primare;
3 ··—·· celuloză şi hîrtie; 4 ------ ciment şi gips;
5. ···—··· generatoare putere

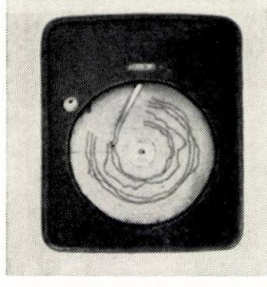


Fig. 2. Aparat înregistrator de mari dimensiuni.

Dezvoltarea instalaţiilor cerea ca supravegherea procesului să se facă de la un punct centralizat. Apar camerele de comandă centrale dictate de necesităţi şi favorizate de apariţia transmiterilor şi miniaturizarea aparatelor situate pe tablourile de comandă. Apariţia aparatelor miniaturizate permite reducerea dimensiunilor tablourilor de aproximativ 6 ori. Cu toate acestea, pentru marile instalaţii apar camere de comandă la care tablourile au o lungime de 20—60 m, avînd pe ele pînă la 300—400 aparate. Pentru o mai uşoară supraveghere a procesului, se introduc schemele grafice (mnemonice sau sinoptice) la care aparatele sînt incluse în desenul utilajului; tot pe aceste scheme se plasează şi lămpile de semnalizare.

În camera de comandă, tablourile se amplasează în linie, V, L sau potcoavă, putînd avea un perete de sticlă care să permită vederea instalaţiei. Apariţia tabloului central, ca urmare a miniaturizării aparatelor, a permis să se pună din timp diagnosticele, din supravegherea curbelor înregistratoare, putîndu-se lua măsuri de prevenire a unor avarii mai serioase în instalaţie. În perioada 1950—1958 în domeniul aparaturii miniaturizate apare o nouă tendinţă — compactizarea — introdusă în scopul obţinerii unui bloc regulator — înregistrator (indicator) şi al reducerii lungimii tablourilor. Astfel, regulatorul se cuplează la aparatul de măsură, în general în spatele lui, prin sistemul fişe-jac. Înregistratoarele, care pot înregistra în afara parametrului reglat, încă unul sau doi parametri diferiţi, au pe placa frontală în afară de indicare şi înregistrare, indicarea mărimii de acţionare a servomotorului robinetului de reglare, comutatorul manual — automat care permite comanda manuală sau automată a aceluiaşi organ, dispozitivul de fixare a valorii prescrise, comutatorul pentru cuplarea regulatorului în cascadă, şuruburile pentru fixarea pe regulator a domeniului de proporţionalitate, a timpului integral şi diferenţial.

În interiorul aparatului înregistrator se pot fixa cîte două contacte electrice pentru semnalizarea valorilor-limită a fiecărui parametru măsurat. Aparatele se pot înlocui în tablou foarte uşor şi oferă o siguranţă sporită. Astfel, la defectarea aparatului de măsură, acesta se poate scoate foarte uşor din carcasa lui care rămîne fixată la tablou. În carcasă rămîne un comutator care permite acţionarea manuală de la tablou a robinetului de reglare, indicîndu-se în acelaşi timp şi mărimea de acţionare. Odată cu miniaturizarea şi compactizarea aparaturii mai apare o nouă caracteristică — unificarea semnalului. Pentru aparatura pneumatică semnalul unificat cel mai răspîndit este 0,2—1 kgf/cm^2. Pentru aparatura electrică apar semnale în mA, mV, avînd diferite limite (2—10 mA, 10—50 mA, 1—5 V.c.c. etc.). Această caracteristică permite interşanjabilitatea aparatelor, chiar a celor executate de diverse firme.

Începînd cu anul 1955 se dezvoltă simţitor sistemul de aparate electronice care concurează din ce în ce mai mult cu cel pneumatic. Aparatele electronice se înscriu în aceleaşi gabarite ca cele pneumatice, cu acelaşi aspect exterior şi maneabilitate; au o precizie mai mare (0,25% faţă de 0,5% la sistemul pneumatic), dar sînt mai complicate şi aşa cum s-a arătat, astăzi sînt mai scumpe decît aparatele pneumatice. Datorită utilizării calculatoarelor electronice, în viitor se va folosi din ce în ce mai mult aparatura electronică.

După anul 1955 apar aparate electrice şi electronice, în special pentru măsurarea temperaturii, care permit înregistrarea valorii parametrilor pînă la 12 puncte de măsură. Pentru indicarea valorilor numai cu un singur aparat de 144×72 mm se pot măsura temperaturi în 6,12 şi 24 puncte, prin intermediul unui comutator. S-au realizat indicatoare (firma Honeywell) pe care se pot afişa pe acelaşi aparat valorile temperaturilor din 99 puncte de măsurare. Căutarea punctului dorit se face cu ajutorul unui selector comandat prin intermediul unui disc telefonic. În fine, alături de tablourile cu scheme grafice apar cele cu scheme semigrafice, amplasate în partea superioară a tabloului.

Toate aceste realizări duc la reducerea numărului de aparate folosite, la reducerea suprafeţelor tablourilor de comandă şi în ansamblu la o reducere a costului automatizării faţă de soluţiile şi aparatele existente anterior.

Datorită nevoilor din ce în ce mai mari privind aparatura de măsură, apărute ca urmare a dezvoltării industriei, a apariţiei proceselor tehnologice complexe şi a existenţei complexelor industriale răspîndite pe mari suprafeţe, este necesar să se facă noi paşi în construcţia aparatelor şi în special în domeniul miniaturizării lor.

După anul 1965 mai toate firmele mari execută aparate de mare densitate microminiaturizate, de tipil aşa-numit «Scan»

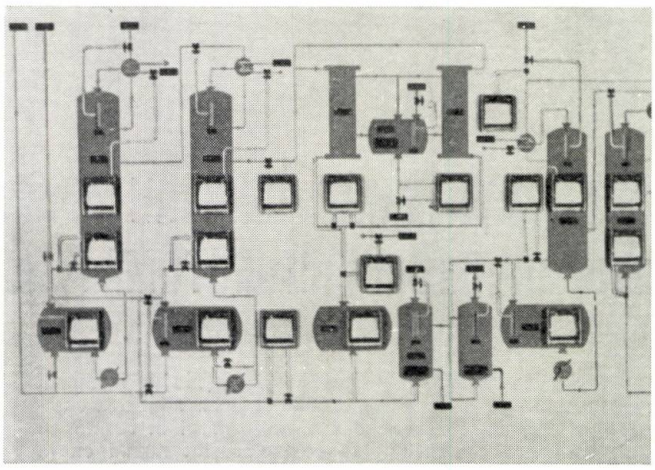


Fig. 3. Tablou cu schemă grafică.

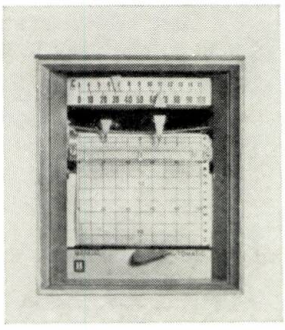


Fig. 4. Vedere frontală a blocului înregistrator-regulator.

(explorare, baleiaj), atît în sistemul pneumatic cît şi în cel electronic [3, 5].

În figura 6 sînt prezentate cîteva aparate de acest tip, executate de o serie de firme; se poate observa că ele nu au aspecte exterioare diferite. Diferenţe mai importante se pot găsi numai la sistemul de măsurare.

Aparatele din acest sistem au dimensiunea în general 76×153 mm fiind de tipul indicator-regulator. Ele se pot monta alăturate unul de altul, într-un cadru metalic sistem fagure, fixat pe tablou.

Astfel, un operator poate avea pe un tablou de aproximativ 2 m front, 120 aparate de mare densitate. Acelaşi număr de aparate, de tipul miniatură convenţională (144×144 mm), ar încăpea pe aproximativ 12 m de tablou în timp ce la nivelul tehnicii anterior anului 1950 se reuşea a se fixa cele 120 aparate, pe 30 m de tablou [3]. Se observă că densitatea a crescut de la 4—10—60 aparate/m.

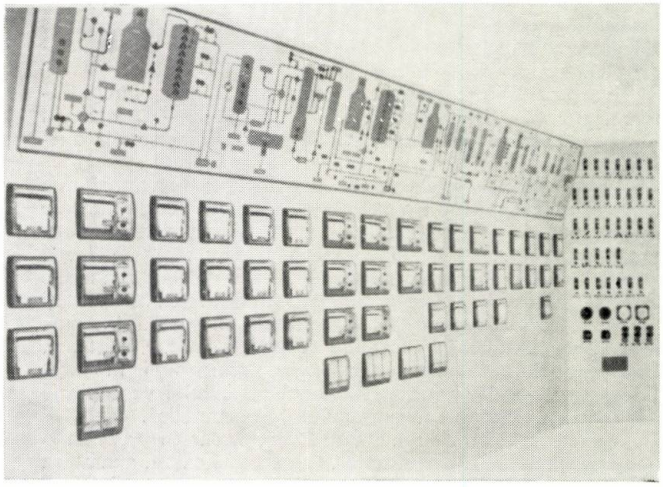


Fig. 5. Tablou cu schemă semigrafică.

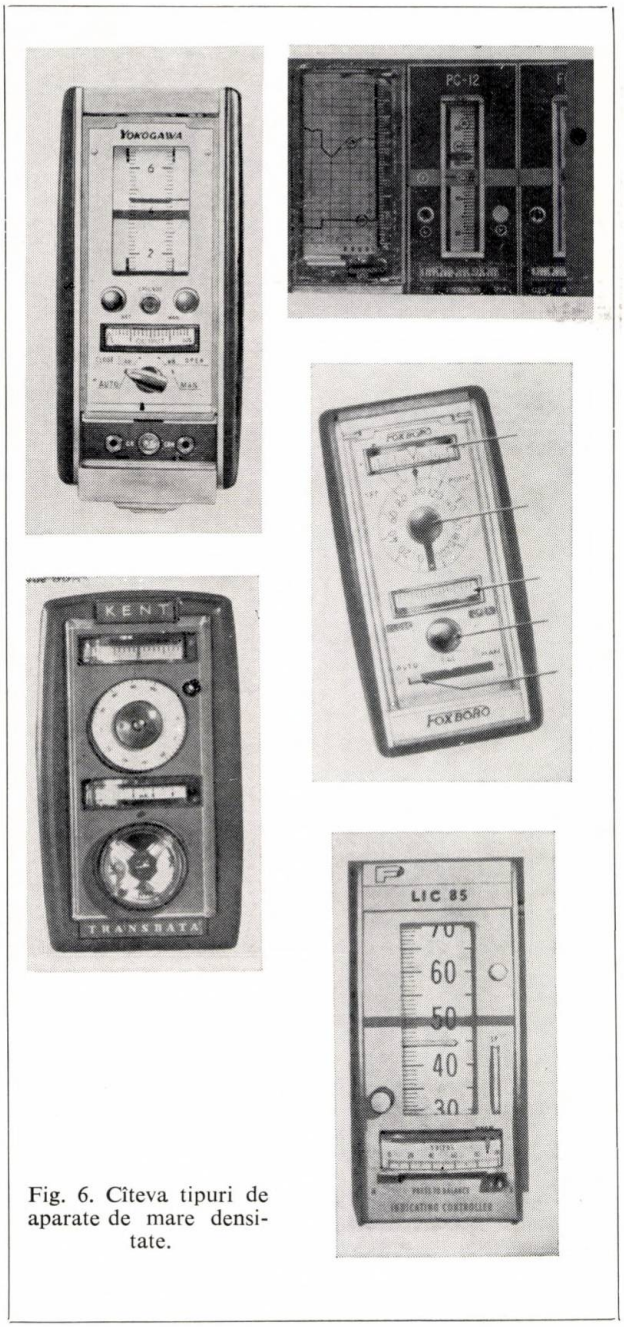


Fig. 6. Cîteva tipuri de aparate de mare densitate.

Perfecţionarea regulatoarelor a permis să se ajungă la o siguranţă în funcţionare a sistemului pneumatic, de 99—99,5% similară calculatoarelor electronice [6]. Acest lucru a permis să se renunţe la aparatele înregistratoare care sînt scumpe şi supuse defectării cu o frecvenţă mai mare decît restul aparatelor. Dacă se ţine cont că preţul unui înregistrator este cam 25% din cel al circuitului de reglare, se constată că suprimarea înregistratoarelor aduce o ieftinire simţitoare a instalaţiei. Totuşi, nu se poate renunţa complet la utilizarea lor. Astfel, au fost executate înregistratoare cu comutator care sînt plasate pe acelaşi alineament în tablou cu regulatoarele, şi care pot fi conectate la dorinţă cu unul din cele 5 regulatoare din linie (fig. 8).

Alţi constructori au realizat înregistratoare cu fişe care pot fi conectate la 30 de puncte, avînd patru înregistrări simultane.

Saltul făcut este destul de simţitor dacă se ţine cont că se trece de la un înregistrator pentru fiecare punct reglat, în general, la un înregistrator pentru 5 sau 30 puncte reglate.

Actuala aparatură din sistemul — de mare densitate — costă în jurul a 9 000 lei pentru blocul regulator indicator pneumatic şi aproximativ 11 000 lei pentru sistemul electronic, faţă de aparatura similară miniaturizată convenţională, care costă aproximativ 12 000 lei blocul înregistrator — regulator pneumatic. Se constată că blocul indicator — regulator pneumatic, din sistemul — Scan — este cu aproximativ 40% mai ieftin. În afară de aceasta, reducerea dimensiunilor tabloului cu 75 — 80% duce la reducerea dimensiunilor camerelor de comandă, în lungime, cu aproximativ 2/3 — 3/4.

Din figura 10 rezultă că un aparat din acest sistem are următoarele particularităţi [7] : dimensiunile sînt de $51 \times 153 \times 638$ mm, fiind unul din aparatele cu cele mai mici dimensiuni frontale. Are 3 puncte de indicare (3, 6, 8 din fig. 10), 2 contacte pentru semnalizare, incluse în aparat, posibilitatea de a trece uşor pe comenzi manuale acţionînd de pe faţa aparatului. În figură se disting următoarele elemente :

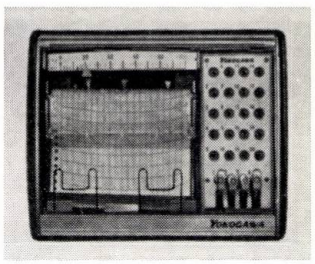


Fig. 9. Înregistrator pentru 30 puncte, cu 4 peniţe, conectarea făcîndu-se prin fişe-jak.

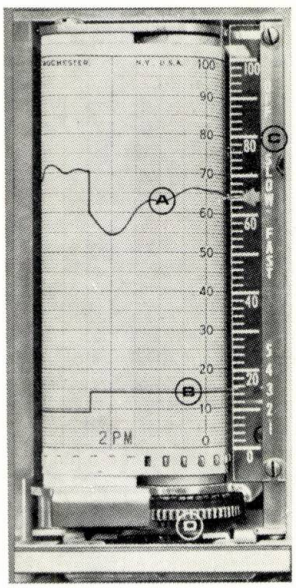


Fig. 8. Înregistratorul cu comutator (D) pentru 5 puncte, din sistemul de mare densitate.

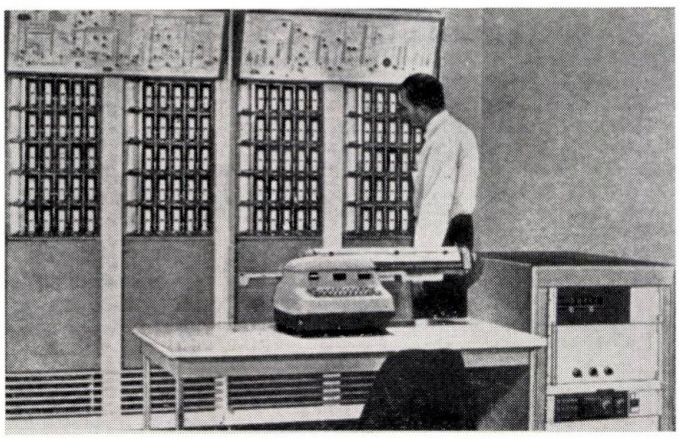


Fig. 7. Aspectul unui tablou echipat cu aparate de mare densitate.

1, comutator de zero — funcţiune; *2*, rozeta pentru fixarea valorii prescrise; *3*, indicatorul valorii prescrise; *4*, comutator manual — automat; *5*, rozeta pentru acţionare manuală de la aparat, a ventilului de reglare; *6*, indicatorul parametrului măsurat şi reglat; *7*, linia de mascare brună; *8*, indicatorul abaterii mărimii reglate de la valoarea prescrisă. Scala orizontală de jos indică mărimea valorii de acţionare asupra ventilului iar regulatorul este cu acţiune PID. Aparatul este echipat şi cu lămpi de semnalizare incluse în partea de jos a aparatului, şi poate fi conectat la un înregistrator cu comutator. În cazul defectării blocului regulator-indicator el se poate demonta uşor din şasiu, rămînînd la tablou scala de jos împreună cu pîrghia *4* şi rozeta *5*. Pot fi grupate 3,6 sau 9 aparate în linie pe un şasiu.

Într-un studiu comparativ executat pentru 4 sisteme electronice şi 5 pneumatice, se constată că în general, cu mici excepţii, mai toate aparatele au aceleaşi caracteristici, comparabile cu cele descrise. [8]. În aceeaşi carcasă se pot monta diverse blocuri ca : aparat cu 1—2 indicări, bloc de calcul, comutator de cascadă, panou de comandă la distanţă etc. Unele blocuri pneumatice, indicatoare sau regulatoare au încluse un potenţiometru cuplat cu servomotorul acului indicator pentru transmiterea semnalului aparatului de măsură, la distanţă, la un aparat electric de înregistrare sau la un calculator electronic. Se constată că şi preţurile, cu mici excepţii, sînt comparabile şi aşa cum s-a arătat au valori mai mici decît sistemul miniatură convenţională. Din studiul comparativ se desprind avantajele nete ale miniaturizării şi compactizării accentuate existente la sistemul de aparate de mare densitate.

În desenul din figura 11 rezultă grafic, comparaţia între cele trei mărimi de aparate, observîndu-se mai bine evoluţia miniaturizării lor.

După anul 1960 a început să se folosească în domeniul automatizării şi televiziunea industrială. Avantajele economice par a fi serioase şi în aproximativ 6 luni, o instalaţie de TV compusă din 3—5 camere de luat vederi şi 2 receptoare, se poate amortiza. Cu ajutorul TV se pot supraveghea încărcările silozurilor, funcţionarea unor ansamble de sisteme de transport pentru dozare (benzi, redlere etc.), funcţionarea cuptoarelor de calcinat, de prăjit, unele reactoare etc. De asemenea, în cazul existenţei imperioase a mai multor tablouri locale cu aparate, şi al necesităţii de a avea anumiţi parametri indicaţi, înregistraţi şi semnalizaţi şi la o cameră centrală, în locul dublării aparatelor de măsură şi al existenţei unei reţele de cabluri şi conducte care uneori poate fi destul de lungă, este mai economic a utiliza mai multe camere TV care explorează tablourile locale, în camera centrală dispecerul putînd controla cu ajutorul unui ecran TV cu comutator, aparatele tablourilor locale şi deci funcţionarea instalaţiei.

Pentru semnalizări, se foloseşte în locul circuitelor cu relee intermediare, circuite cu elemente statice care au dimensiuni reduse, consum mic de energie şi siguranţă sporită în exploatare. Pe tablou, semnalizările optice se fac cu ajutorul unor casete luminoase ce au înscrise pe ele natura avariei şi măsura ce trebuie să o ia operatorul. Inscripţia devine vizibilă numai la aprinderea lămpii de semnalizare [3], [9].

În ultimii 6—7 ani, mergînd şi pe linia ieftinirii montajului aparatelor, au fost create polituburi (fascicole de ţevi) pentru aparatura pneumatică. Acestea sînt asemănătoare cablurilor, pot avea pînă la 20 conducte într-un fascicol, ţevile putînd fi de cupru sau polietilenă. Costul acestor polituburi este cu puţin mai ridicat decît al tuturor conductelor din fascicol, luate izolat; montajul este însă cu mult mai economic decît montajul conductelor singulare. Existenţa cablurilor şi a polituburilor împreună cu cea a aparatelor de mare densitate a permis înlocuirea tablourilor prin pupitre cu aparate.

În tehnica electronică, în ultimul timp îşi fac loc tot mai mult elementele microminiaturizate. S-au obţinut densităţi de 10^6 elemente pe dm^3 şi în ultimul timp acestea au crescut [10]. Cu ajutorul lor constructorii de aparate caută să treacă la microminiaturizarea acestora. În aceste condiţii întreaga aparatură de măsură şi reglare se va putea amplasa pe un singur pupitru, camerele de comandă putînd fi reduse la încăperi de 5×4 m. Cu acest sistem, operatorul blocat pe scaun, va trebui să controleze un foarte mare număr de aparate. Cu toate avantajele oferite de sistemele de tip Scan care atrag atenţia numai cînd un parametru reglat a ieşit din limite, operatorul va suferi de claustrofobie (frica de spaţiu restrîns şi imobilitate) [5]. Se fac studii pentru a găsi dimensiunile optime ale aparatelor şi tablourilor, astfel ca să se elimine claustrofobia, arhitecţii preocupîndu-se şi de aspectul ergonomic al camerelor de comandă căutînd a le face cît mai plăcute din punct de vedere coloristic, mobilate estetic, astfel ca să existe o atmosferă cît mai plăcută în camerele de comandă.

Problema miniaturizării aparatelor se află în prezent în această etapă. Este util a arunca o scurtă privire spre aspectul automatizării în viitorul apropiat şi mai îndepărtat. Viitorul aparţine calculatoarelor electronice care vor conduce procesele. Se vor folosi calculatoare care intervin direct în proces (D.D.C.). În anul 1965 existau în lume aproximativ 565 calculatoare pentru conducerea proceselor. Din acestea numai cîteva erau folosite ca D.D.C. Ţinînd cont de dinamica dezvoltării lor în ultimii cinci ani, se aprecia că la finele anului 1967 ar trebui să existe în lume aproximativ 2 000 calculatoare pentru controlul proceselor [1]. Se consideră că la o investiţie de peste 60 mil.

Fig. 10. Aparatul pneumatic de mare densitate indicator-regulator.

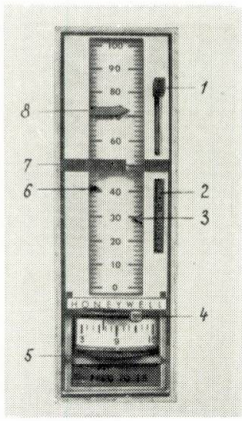
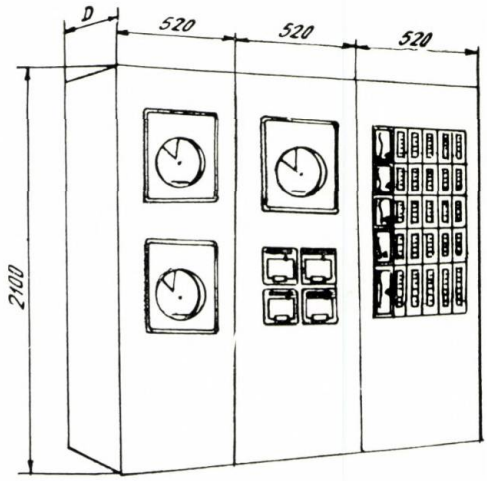


Fig. 11. Evoluţia miniaturizării aparatelor de tablou.



dolari este recomandabilă utilizarea unui calculator. Pentru o instalaţie ce are aproximativ 1 000 puncte de măsură şi reglare, costul unui sistem de supraveghere centralizat este de aproximativ 4 mil. lei revenind la circa 12% din valoarea investiţiei [3].

La o conferinţă a beneficiarilor ţinută în anul 1964, s-a cerut pentru D.D.C. o siguranţă de funcţionare de 99,95%. Aceasta corespunde unei opriri de 4 ore pe an. Astăzi, nu totdeauna este posibil a avea această siguranţă. Pentru cazuri

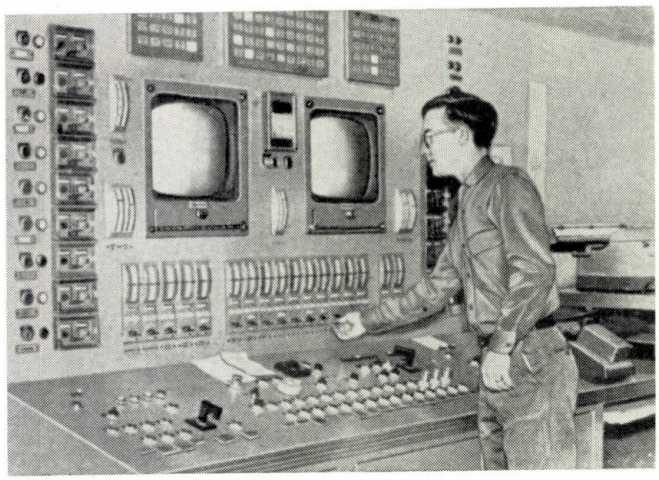


Fig. 12. Aspectul unui tablou de comandă echipat cu aparate de mare densitate, TV şi casete de semnalizare optică.

Fig. 13. Pupitru echipat cu aparate de mare densitate şi miniaturizate.

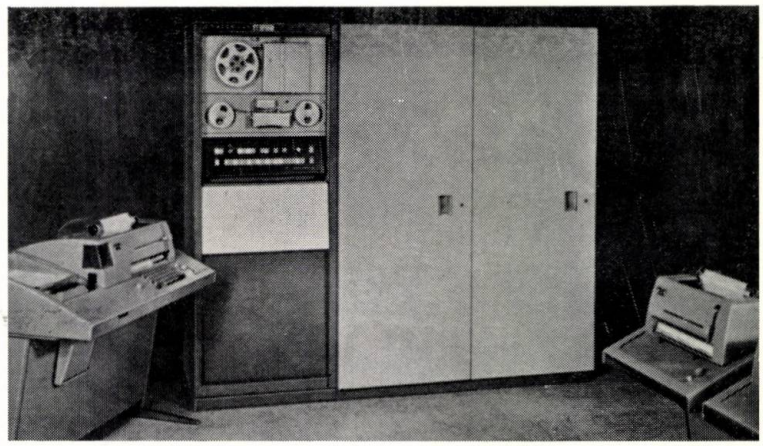


Fig. 14. Camera de comandă cu calculator.

importante, se pot utiliza două calculatoare, unul fiind în rezervă. Se mai pot utiliza şi alte soluţii mai ieftine: dublarea circuitului de reglare al calculatorului cu circuite de reglare cu aparate clasice sau utilizarea comenzilor manuale de la distanţă pentru punctele mai importante ale instalaţiei.

Camera centrală de comandă din care va fi condus procesul de un calculator arăta ca în figura 14.

Conducerea generalizată a proceselor cu ajutorul D.D.C. aparţine viitorului puţin mai îndepărtat. În prezent există numai cîteva instalaţii conduse în acest mod. În prezent şi în viitorul apropiat se vor utiliza pe scară largă, înregistratoare electronice de date [data-logger (D.L.)] care conectate la traductoarele sau transmiterile aflate în instalaţie, măsoară continuu valorile parametrilor, le imprimă cu ajutorul unei maşini de scris, semnalizează ieşirile din limite şi pot executa şi unele calcule de bilanţ. Un D.L. poate controla de la 50 pînă la cîteva sute de puncte, perioada unui ciclu fiind de la cîteva secunde la cîteva zeci de secunde.

Pentru viitorul apropiat se preconizează următoarele variante de control a proceselor.

Montarea regulatoarelor în cîmp, lîngă ventilele de reglare şi utilizarea unui D.L. pentru supravegherea centralizată. Soluţia cu regulatoarele în cîmp asigură o precizie superioară a reglării datorită eliminării legăturilor lungi, de asemene costul montajului se reduce.

O a doua variantă constă în utilizarea regulatoarelor de mare densitate, cu indicare, amplasate la un pupitru în camera de comandă, dublate de un D.L., înregistratoare pentru 20—30 puncte fiecare, de tipul celor cu fişe, un indicator digital (numeric) cu afişaj luminos la comandă, casete de semnalizare, butoane de comandă, ecran de TV. Nu este necesar ca parametrii reglaţi să mai fie legaţi la D.L., semnalizările fiind făcute de regulatorul respectiv, echipat cu contacte electrice. Dimensiunile unei asemenea camere vor fi de ordinul a 25—50 m^2.

În cazul unei avarii, lucrurile se pot prezenta astfel: un semnal acustic sesizează ieşirea din limite a unui parametru controlat de D.L. Acesta bate la maşină valoarea respectivă, iar pe schema semigrafică de pe pupitru va pîlpîi lampa parametrului măsurat. Operatorul poate citi valoarea parametrului, prin apăsarea unui buton, la indicatorul digital cu afişaj luminos. Pentru a controla grafic evoluţia variaţiei parametrului în perioada ieşirii din limite, conectează unul din înregistratoarele avute. În cazul cînd în regiunea respectivă de pe teren are o cameră TV de luat vederi, conectează televizorul la acest punct.

Prin telefon sau radio comunică operatorului din instalaţii manevrele ce trebuie să le facă. Asemenea echipamente există în prezent, şi în viitorul apropiat ele vor fi introduse într-un număr din ce în ce mai mare de instalaţii. Costul unui sistem electronic de mare densitate completat cu un D.L. este aproximativ egal cu cel similar ca număr de puncte, echipat cu aparatură miniaturală convenţională [2].

★

Din prezentarea pe scurt a miniaturizării aparatelor s-a putut constata cum a evoluat şi concepţia de supraveghere şi conducere a proceselor, de asemenea cum s-au micşorat camerile centrale de comandă. Cerinţa din ce în ce mai mare în aparate conducea la scumpirea automatizării. Trebuiau găsite soluţii care să asigure o creştere rezonabilă a costului instalaţiei de automatizare şi miniaturizarea a contribuit din plin la acest lucru. Folosirea calculatoarelor electronice se face trecînd prin sistemele de mare densitate, D.L., calculatoare de supraveghere şi conducere şi în fine calculatoare ce intervin direct în proces (D.D.C.).

Încă mulţi ani de zile, şi în special la instalaţiile nu prea mari, va continua utilizarea aparaturii de măsură şi reglare clasică, electronică şi pneumatică, avînd dimensiunile şi particularităţile funcţionale cerute de necesităţi. Deşi costul automatizării cu aparatură clasică este destul de ridicat, iar al calculatoarelor este ceva şi mai mare, nu trebuie a renunţa la ea deoarece procesele complicate nu pot fi conduse fără aparate. Cu toate că eficienţa economică nu poate fi stabilită cu precizie la început, totuşi mulţi autori consideră că o creştere a producţiei, în ultimul timp, mergînd pînă la 5% în instalaţiile echipate cu calculatoare, se datoreşte în cea mai mare parte acestora [11]. Este necesar a ne preocupa de problema rentabilităţii noilor aparate sau sisteme de automatizare. A renunţa la utilizarea unei aparaturi moderne şi precise, a renunţa la utilizarea calculatoarelor este similar cu a renunţa la iluminatul electric, la radio şi televiziune, pentru că sînt costisitoare.

Bibliografie

1. Hornor, F. J. Instrument development whose responsability. În: Chem. Eng. **72**, nr. 12, 7 iun. 1965, p. 142—156.
2. Smith, C. W. Measuremant and control instruments. Developement in the next 10 years. În: Chem. Prec. Eng., **46**, nr. 7, iul. 1965, p. 345—348.
3. Lavdet, J. Evoluţion moderne des salles de controle dans les industries chimiques et petroliers. În: Petrole Informations, nr. 410, 5 apr. 1966, p. 76—82.
4. Kalteneker, A. Cerinţele actuale ale industriei petrolifere şi petrochimice referitoare la tehnica măsurătorilor, reglărilor şi comenzilor automate. Siemens & Halske A. G. Karlsruhe. Conferinţă editată în limba română, ţinută cu ocazia expoziţiei RFG la Bucureşti, mai 1965.
5. Considine, M. D. What lies ahead in process control. Chemical Engineering, **72**, nr. 12, 7 iun. 1965, p. 142—156.
6. Hengstenberg. I. Uber die wirtschsaftlichkeit von Mess und Regelanlagen. În: Chem. Ind. XVII, nr. 9. sept. 1965, p. 484—487.
7. Honeywell Pneumatische Kleingeräte. Anzeiger mit Regler Typ 57511—S 1004—4 (prospect în l. germană).
8. Fischer & Porter. Electronic „Scan-Line", Competitiv comparisan 53 E/53 EL 3 000 Pub. 15.667. Apr. 1966. Pneumatic „Scan — Line" — Competitiv Comparison 53 P/1350 Pub. 15 668, apr. 1966 (prospect în l. engleză).
9. Torresan, C. Automazione di impianti chimici e termici. Editore Ulrico Hoelpi, Milano, 1966.
10. Pelegrin, M. Calculatoare analogice şi numerice. Editura tehnică, 1966, p. 342.
11. Snow, H. R. Condition for succeşsful computer control. În: Chem. Eng. **12**, nr. 12, 1965 p. 170—175.

R. Popescu, I. Blidişel şi Elena Papa

APLICAREA METODEI CROMATOGRAFICE DE REPARTIŢIE LA DETERMINAREA COEFICIENŢILOR DE ACTIVITATE A UNOR HIDROCARBURI ÎN DIVERŞI SOLVENŢI

Coeficientul de activitate este un parametru folositor în cercetarea amestecurilor neideale, deoarece el oferă o măsură a interacţiunii dintre diferitele tipuri de molecule, iar în cromatografia de repartiţie gaz-lichid este datorit diferenţelor de solubilitate a vaporilor diferitelor substanţe în lichidul folosit ca fază staţionară, la diluţie infinită.

Deşi pînă în prezent au fost încercate şi experimentate destul de multe faze staţionare, este totuşi destul de greu să se găsească la momentul oportun faza adecvată pentru rezolvarea separării unor componenţi dintr-un amestec, de cele mai multe ori, aceasta rezolvîndu-se în mod empiric.

Alegerea celor mai corespunzătoare faze staţionare pentru lucrări analitice sau a celor mai buni solvenţi pentru procesele de separare constituie o problemă deosebit de importantă.

Legarea datelor cromatografice, corelarea acestora cu valori termodinamice reprezintă o bază pentru interpretarea teoretică a problemei interacţiunilor solvent-solvit. O evaluare cantitativă a acestor interacţiuni poate constitui baza de plecare în acţiunea de selecţionare a solvenţilor.

Mai mulţi autori au arătat că este posibil să se estimeze coeficientul de activitate din datele de reţinere obţinute cu ajutorul cromatografiei [1—12], folosindu-se diverse sisteme.

Porter [13] arată că variaţia unor parametri, ca viteza gazului purtător, lungimea coloanei cromatografice sau raportul p_i/p_0, nu are efect asupra volumului de reţinere. Sursa principală de erori ar consta, în special, în neacoperirea completă a suprafeţei materialului, folosit ca suport, cu lichidul staţionar şi deci în posibilitatea apariţiei unor fenomene de adsorbţie.

În alte lucrări [14—16] s-a căutat să se tragă concluzii asupra influenţei structurii fazei staţionare. În acest sens s-au făcut studii termodinamice asupra tartraţilor alcoolilor *n*-butilic *n*-amilic, *n*-hexilic şi *n*-heptilic [14], asupra influenţei lanţului alcoolic şi poziţiei grupelor carboxilice în inelul benzenic al acizilor benzendicarboxilici [15], precum şi investigaţii în ceea ce priveşte utilizarea ca faze staţionare a esterilor acidului ftalic cu alcooli alifatici [16].

O altă problemă importantă este dacă valorile coeficienţilor de activitate, determinate cromatografic, corespund sau nu datelor găsite prin măsurători statice. Experienţele făcute au arătat de fiecare dată că există corespondenţe bune [7, 17].

Partea teoretică

Volumul specific de reţinere poate fi exprimat cu ajutorul coeficientului de repartiţie, K, definit ca raportul dintre greutatea componentului solvit pe unitatea de volum în faza lichidă şi aceea în faza gazoasă, la diluţie infinită. Dacă volumul de reţinere este măsurat de la maximul aerului, atunci volumul de reţinere, corectat în funcţie de compresibilitatea gazului, pe gram de solvent, la temperatura (T) a coloanei, V_g, va fi dat de relaţia:

$$V_g = \frac{273\ K}{T\rho} \tag{1}$$

în care ρ este densitatea fazei staţionare la temperatura de lucru a coloanei. La rîndul său, coeficientul de repartiţie K poate fi exprimat în funcţie de coeficientul de activitate al solvitului în solvent, la diluţie infinită, γ^0, şi de presiunea de vapori a componentului pur, p^0, conform relaţiei:

$$K = \frac{NRT}{\gamma^0 p^0} \tag{2}$$

în care N reprezintă numărul de moli de fază lichidă pe unitatea de volum.

În general este greu să se lucreze cu densităţile fazelor staţionare la temperatura de lucru a coloanei, şi din acest motiv se preferă evitarea acestor determinări. Acest lucru se realizează simplu, prin înlocuirea termenului N cu raportul ρ/M în relaţia (2) şi apoi înlocuirea expresiei obţinute pentru K în ecuaţia (1). În acest fel se obţine pentru V_g expresia:

$$V_g = \frac{273\ R}{M\gamma^0 p^0} \tag{3}$$

M reprezentînd greutatea moleculară a fazei staţionare folosite.

În acest fel, coeficientul de activitate poate fi determinat din volumul de reținere specific, fără cunoașterea prealabilă a densității fazei staționare la temperatura de operare așa cum se arată în ecuația (4):

$$\gamma^0 = \frac{273\,R}{M\,p^0\,V_g} \qquad (4)$$

Volumul de reținere specific, V_g, definit ca volumul de gaz uscat necesar pentru eluarea unei probe, corectat la 0°C, pe gram de fază staționară, este dat de ecuația:

$$V_g = \frac{d \cdot t}{g} \cdot \frac{3}{2}\left[\frac{(p_i/p)^2 - 1}{(p_i/p)^3 - 1}\right] \cdot \frac{273}{T}\,\frac{p - p_{H_2O}}{p} \qquad (5)$$

în care:

d este debitul de gaz măsurat la temperatura camerei (°K), l;
t — timpul scurs între maximul aerului și maximul componentului, min;
g — greutatea fazei staționare, g;
p_i — presiunea la intrare în coloană, at;
p — presiunea la ieșire din coloană, at;
$\frac{p - p_{H_2O}}{p}$ — corecția pentru presiunea parțială a vaporilor de apă, la T, °K.

Factorul $\frac{3}{2}\left[\frac{(p_i/p)^2 - 1}{(p_i/p)^3 - 1}\right]$ este factorul de compresibilitate al gazului purtător.

Așa cum s-a arătat în ecuația (4), coeficientul de activitate γ^0 se obține prin măsurarea volumelor specifice de reținere. Dacă în această ecuație V_g este exprimat în litri, iar p^0 în atmosfere atunci $R = 0{,}082$ atm · l/mol · grad și ecuația (5) devine:

$$\gamma^0 = \frac{22{,}386}{V_g\,p_0 M} \cdot \qquad (6)$$

Această expresie a stat la baza determinărilor din prezenta comunicare, în care au fost expuse rezultatele obținute cu ocazia determinării coeficienților de activitate, la diluție infinită, ai unor hidrocarburi parafinice, naftenice și aromatice, folosind ca solvenți sulfolanul, caprolactama, dietilenglicolul, carbonatul de etilenă, *N*-metilpirolidona și dimetilformamida.

Partea experimentală

Determinările au fost făcute cu ajutorul unui cromatograf Beckman tip GC-2A, prevăzut cu detector de conductibilitate termică. S-a folosit ca gaz purtător hidrogenul, care a fost uscat în prealabil cu ajutorul unui vas de uscare cu silicagel cu indicator și a unui vas de uscare cu sită moleculară. Umplutura coloanei a fost formată din kieselgur cu granulația 0,2—0,3 mm, produs al firmei E. Merck — Darmstadt, impregnat cu fiecare din solvenții arătați. Cum tehnica cromatografică este aplicată în situații în care solventul are o presiune de saturație însemnată, pentru a preveni pierderile de lichid în timpul experienței, gazul purtător a fost presaturat, înaintea introducerii în coloană, cu solvent. Pentru aceasta, înaintea intrării în coloană s-a atașat o trapă, conținînd fază staționară, prin care a barbotat gazul purtător, în vederea saturării lui cu fază. Pentru reținerea picăturilor de solvent antrenate de curentul de gaz, s-a intercalat o a doua trapă, umplută tot cu kieselgur impregnat cu o cantitate mărită de solvent. Ambele trape au fost termostatate la temperatura coloanei. Umplutura coloanei a fost cîntărită înaintea experiențelor și după, cu o precizie de 0,01 g, astfel că s-a putut face corecția necesară.

În cazul fiecărei umpluturi, cantitatea de fază staționară depusă pe suport a fost de 30% gr. aceasta pentru a avea certitudinea că fenomenele de adsorbție, nedorite în acest caz, au fost complet înlăturate, rămînînd ca în coloană să aibă loc doar fenomene de repartiție.

În general, fiecare umplutură de coloană a fost folosită circa 7 ore, atîta cît a durat determinarea unui set de încercări, după care a fost schimbată cu o umplutură proaspătă. Coloanele folosite au fost confecționate din oțel inoxidabil, lungimea lor variind între 120 și 200 cm*). În toate cazurile, diametrul interior al coloanelor a fost de 6 mm.

Discutarea rezultatelor

În tabela 1 sînt arătate volumele de reținere pentru *n*-hexan, *n*-heptan, *n*-octan, metilciclopentan, ciclohexan, metilciclohexan, benzen și toluen. Ele au fost măsurate cu o precizie de 1%.

În tabela 2 sînt trecuți coeficienții de activitate γ° ai acelorași hidrocarburi normale, ciclice, și aromatice, folosindu-se ca faze staționare sulfolanul, caprolactama, dietilenglicolul, carbonatul de etilenă, *N*-metil pirolidona și dimetilformamida.

În tabela 3 sînt arătate rapoartele coeficienților de activitate a *n*-hexanului și *n*-heptanului față de benzen și toluen.

Toate substanțele care au fost folosite ca faze staționare au fost în prealabil purificate prin distilare fracționată, iar hidrocarburile au fost etaloane.

Datele prezentate în tabela 1 arată că volumele de reținere ale hidrocarburilor aromatice sînt mari pentru solvenții folosiți. Parafinele și naftenele, sînt eluate mai rapid și specificitatea fazei staționare în raport cu tipul de hidrocarbură este diferită. În general, se poate observa că hidrocarburile sînt eluate în ordinea: *n*-parafine, naftene, aromatice. De asemenea, cu cît crește numărul de atomi de carbon din moleculă eluția este mai ușoară, în raport cu presiunea de vapori a hidrocarburii respective, deasupra stratului de solvent, la temperatura de lucru a coloanei.

Datorită faptului că sulfolanul, carbonatul de etilenă și caprolactama au puncte de topire superioare temperaturii de 25°C, care a fost aleasă ca primă temperatură de lucru, acestea au fost studiate începînd cu temperaturi mai ridicate (30°C pentru sulfolan, 40°C pentru carbonatul de etilenă și 75°C pentru caprolactamă). Cu excepția caprolactamei, toți solvenții au fost studiați într-un domeniu de temperaturi astfel ales încît rezultatele să poată fi

* În funcție de solvent și de temperatura de lucru, în vederea obținerii unor volume de reținere care să ofere o precizie cît mai mare în calcule.

comparate atît între ele, cît și cu acelea expuse într-o lucrare publicată de D e a l și D e r r în anul 1964 [18].

Pentru ușurarea observării rezultatelor obținute se prezintă figurile 1—6, în care sînt trecute reprezentările grafice ale coeficienților de activitate, la diluție infinită, ai celor opt hidrocarburi studiate, funcție de temperaturile de lucru, în fiecare figură fiind prelucrate rezultatele obținute pe cîte o fază staționară. Trebuie să se specifice că curbele punctate reprezintă datele expuse de cei doi autori amintiți referitoare la *n*-hexan și benzen.

Tabela 1

VOLUMELE DE REȚINERE SPECIFICE CORECTATE (l/g SOLVENT), ALE HIDROCARBURILOR STUDIATE, LA TEMPERATURILE DE LUCRU AL COLOANELOR

Component		*n*-Hexan	*n*-Heptan	*n*-Octan	Metilciclo-pentan	Ciclohexan	Metilciclo-hexan	Benzen	Toluen
	T_f / T_{lucru}	68,7	98,4	125,7	71,8	80,7	100,9	80,1	110,6
Dimetilformamidă	25	0,0852	0,245	0,694	0,150	0,201	0,400	1,750	4,000
	40	0,0561	0,142	0,3505	0,08834	0,115	0,2203	0,908	1,9307
	50	0,0426	0,101	0,234	0,0642	0,0864	0,156	0,622	1,3901
	60	0,03355	0,0751	0,157	0,0477	0,0605	0,1115	0,435	0,838
Caprolactamă	75	0,01397	0,0352	0,082	0,0272	0,04033	0,0636	0,1503	0,3314
	85	0,0115	0,0261	0,0580	0,0202	0,0304	0,0468	0,109	0,231
Sulfolan	30	0,0114	0,0345	0,0932	0,02535	0,0432	0,0662	0,566	1,381
	40	0,00873	0,02475	0,664	0,01875	0,03237	0,0465	0,3686	0,856
	50	0,00683	0,0186	0,0511	0,0142	0,0238	0,0329	0,255	0,551
	60	0,0054	0,01387	0,04096	0,0109	0,01868	0,0251	0,1724	0,371
Carbonat de etilenă	40	0,00716	—	—	—	—	—	0,2328	0,426
	60	0,00433	—	—	—	—	—	0,1105	0,182
N-Metilpirolidonă	25	0,0881	0,249	0,697	0,137	0,208	0,383	1,805	4,651
	40	0,0569	0,1416	0,3885	0,0846	0,1257	0,224	0,935	2,236
	50	0,0424	0,101	0,2531	0,0648	0,0959	0,1609	0,6406	1,704
	60	0,0329	0,0739	0,1606	0,0482	0,0721	0,1183	0,439	0,984
Dietilenglicol	25	0,0099	0,0289	0,082	0,0188	0,0316	0,0486	0,3677	0,6275
	40	0,00724	0,0193	0,0505	0,0137	0,0225	0,0329	0,1402	0,305
	60	0,00457	0,0112	0,0261	0,00798	0,0129	0,0183	0,06615	0,1315

Tabela 2

COEFICIENȚII DE ACTIVITATE γ° AI HIDROCARBURILOR STUDIATE PE DIMETILFORMAMIDĂ, CAPROLACTAMĂ, SULFOLAN, CARBONAT DE ETILENĂ, *N*-METILPIROLIDONĂ, DIETILENGLICOL

Component		*n*-Hexan	*n*-Heptan	*n*-Octan	Metilciclo-pentan	Ciclohexan	Metilciclo-hexan	Benzen	Toluen
	T_f / T_{lucru}	68,7	98,4	125,7	71,8	80,7	100,9	80,1	110,6
Dimetilformamidă	25	18,1	20,8	24,0	11,3	12,0	12,6	1,40	2,05
	40	15,0	17,7	21,4	10,4	11,0	11,6	1,40	2,00
	50	13,5	16,3	19,8	9,8	10,3	10,8	1,38	2,00
	60	12,15	14,8	18,6	9,4	9,9	10,3	1,38	2,00
Caprolactamă	75	11,4	11,6	12,3	6,5	5,7	6,8	1,5	1,86
	85	10,5	10,8	11,5	6,3	5,4	6,5	1,48	1,84
Sulfolan	30	66,6	70,1	82,3	33,1	27,0	36,5	2,1	2,8
	40	58,1	61,8	68,7	29,8	24,4	33,4	2,1	2,8
	50	51,2	53,9	55,1	26,9	21,9	30,1	2,05	2,8
	60	45,7	48,7	44,0	25,1	19,5	27,8	2,1	2,75
Carbonat de etilenă	40	75,4	—	—	—	—	—	3,5	6,0
	60	60,2	—	—	—	—	—	3,45	5,9
N-Metilpirolidonă	25	12,9	15,1	17,6	9,1	8,5	9,7	1,0	1,3
	40	10,8	13,1	15,55	8,0	7,4	8,4	1,0	1,3
	50	10,0	12,3	14,1	7,4	6,8	8,0	1,0	1,29
	60	9,2	11,5	13,4	7,0	6,4	7,5	1,0	1,29
Dietilenglicol	25	107,0	121,0	140,0	62,1	52,2	71,4	6,3	9,0
	40	80,1	89,5	102,2	45,9	38,7	53,5	6,25	8,9
	60	61,3	68,1	76,9	38,7	32,0	43,3	6,2	8,8

Din figuri reies următoarele: în general se observă o corespondență bună între datele arătate de D e a l și D e r r și cele obținute de autori, aceasta mai ales în ceea ce privește benzenul. Pentru rezultatele obținute în cazul folosirii caprolactamei ca solvent, nu a existat un mijloc de comparare, deoarece în literatura de specialitate nu se găsesc date în legătură cu acest solvent. O abatere mai pronunțată a rezultatelor cromatografice se observă în cazul carbonatului de etilenă. Cu cît a crescut temperatura de lucru din coloană, cu atît diferențele sînt mai mari. Este probabil că acest fenomen are loc datorită descompunerii parțiale a carbonatului de etilenă în coloana cromatografică.

În figurile 7 și 8 sînt expuse reprezentări grafice de tipul log V_g/log V_g pentru perechi de faze sta-

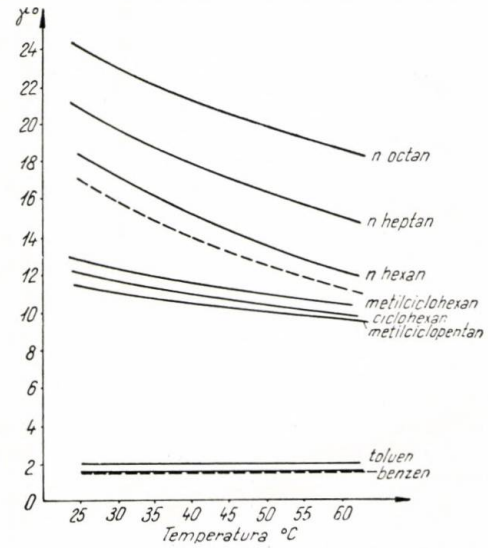


Fig. 1. Reprezentarea grafică a coeficientului de activitate γ°, funcție de temperatura de lucru a coloanei, pentru hidrocarburile studiate, folosind ca fază staționară dimetilformamida.

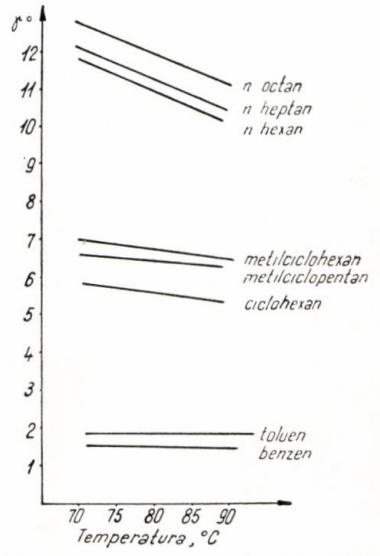


Fig. 2. Reprezentarea grafică a coeficientului de activitate γ°, funcție de temperatura de lucru a coloanei, pentru hidrocarburile studiate, folosind ca fază staționară caprolactama.

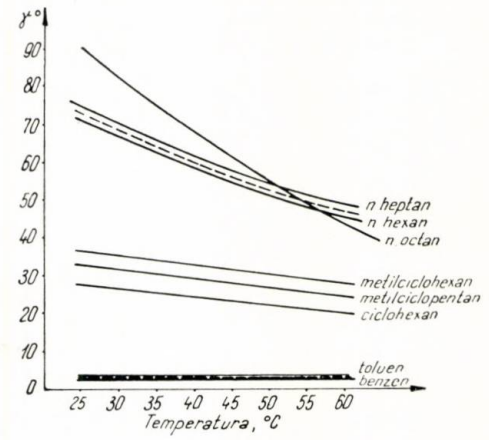


Fig. 3. Reprezentarea grafică a coeficientului de activitate γ°, funcție de temperatura de lucru a coloanei, pentru hidrocarburile studiate, folosind ca fază staționară sulfolanul.

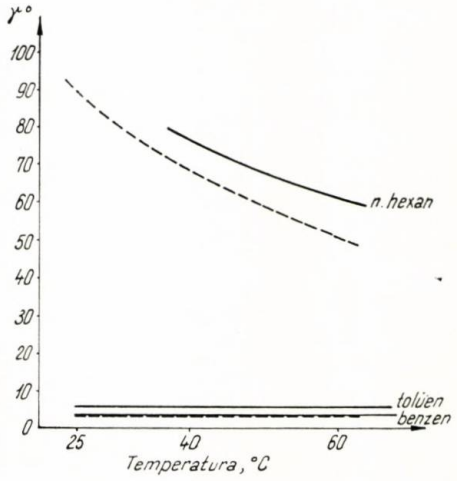


Fig. 4. Reprezentarea grafică a coeficientului de activitate γ°, funcție de temperatura de lucru a coloanei, pentru *n*-hexan, benzen și toluen, folosind ca fază staționară carbonatul de etilenă.

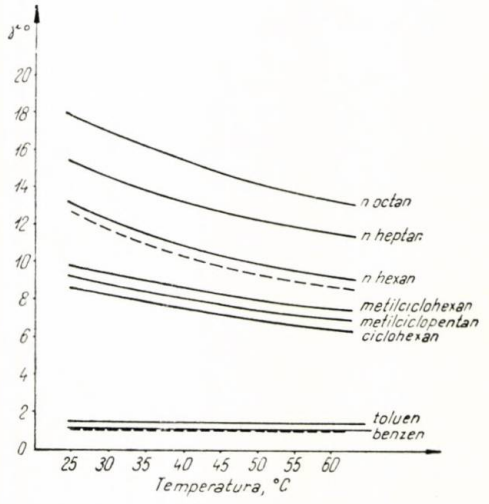


Fig. 5. Reprezentarea grafică a coeficientului de activitate γ°, funcție de temperatura de lucru a coloanei, pentru hidrocarburile studiate, folosind ca fază staționară *N*-metilpirolidona.

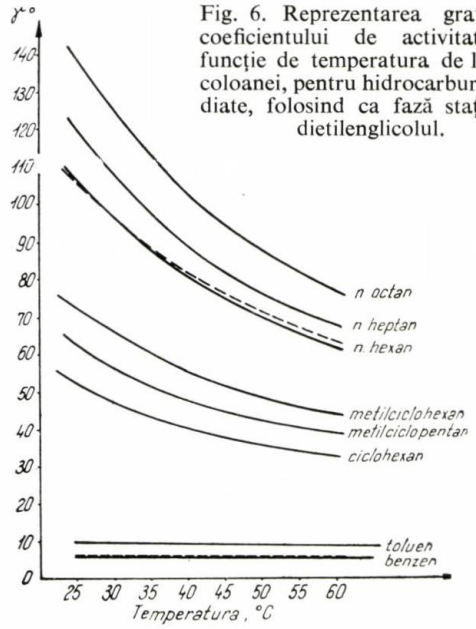


Fig. 6. Reprezentarea grafică a coeficientului de activitate γ°, funcție de temperatura de lucru a coloanei, pentru hidrocarburile studiate, folosind ca fază staționară dietilenglicolul.

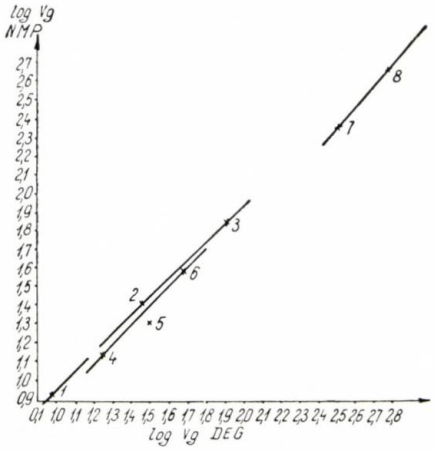


Fig. 7. Reprezentarea grafică a log V_g a hidrocarburilor studiate pe dietilenglicol funcție de log V_g a aceloraşi hidrocarburi pe *N*-metilpirolidonă. Ordinea numerică este aceea din tabela 1. Temperatura de lucru a coloanei este de 25°C.

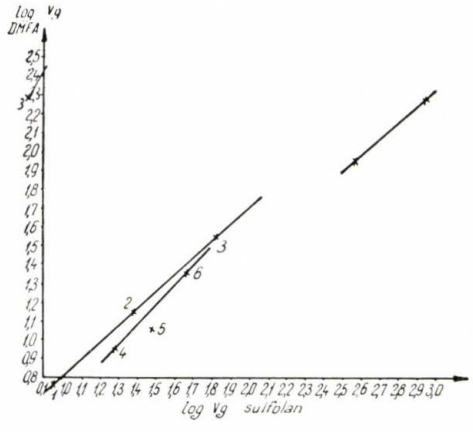


Fig. 8. Reprezentarea grafică a log V_g a hidrocarburilor studiate pe dimetilformamidă funcție de log V_g a aceloraşi hidrocarburi pe sulfolan. Ordinea numerică este aceea din tabela 1. Temperatura de lucru a coloanei este de 40°C.

Tabela 3

RAPORTUL COEFICIENȚILOR DE ACTIVITATE ÎN SISTEMELE *n*-HEXAN – BENZEN ŞI *n*-HEPTAN – TOLUEN

Lichidul staționar	Temperatura de lucru, °C	γ°hexan / γ°benzen	γ°heptan / γ°toluen
Dimetilformamidă	25	12,9	10,1
	40	10,7	8,85
	50	9,8	8,15
	60	8,8	7,4
Caprolactamă	75	7,6	6,2
	85	7,1	5,9
Sulfolan	30	31,7	25,0
	40	27,6	22,1
	50	25,0	19,25
	60	21,8	17,5
Carbonat de etilenă	40	21,5	—
	60	18,2	—
N-Metilpirolidonă	25	12,9	11,6
	40	10,8	10,2
	50	10,0	9,5
	60	9,2	8,9
Dietilenglicol	25	17,0	13,4
	40	12,8	10,0
	60	9,9	7,7

ționare. Astfel, în figura 7 este studiată perechea *N*-metilpirolidonă-dietilenglicol, iar în figura 8 perechea dimetilformamidă-sulfolan. În aceste grafice se poate observa că hidrocarburile de același tip se înscriu de-a lungul unor drepte, ceea ce confirmă cele discutate anterior cu privire la ordinea de eluare din coloana cromatografică a hidrocarburilor, cînd se lucrează cu faze lichide polare.

Bibliografie

1. Kwantes, A. şi Rijnders, G. W. A. Gas Chromatography 1958 D. H. Desty ed. Butterworths, London, 1958, p. 125.
2. Ashworth, A. J. şi Everett, D. H. În: Tr. Far. Soc. **56**, 1960, p. 1 609.
3. Everett, D. H. şi Stoddart, C. H. În: Tr. Far. Soc. **57**, 1961, p. 746.
4. Hardy, C. H. În: J. Chromat. **2**, 1959, p. 490.
5. Adlard, E. R. Gas Chromatography 1960 ed. RPW Scott, Butterworths, London, 1960, p. 251.
6. Desty, D. H. şi Swanton, W. T. În: J. Phys. Chem. **65**, nr. 5, 1961, p. 766.
7. Khan, M. A. Gas Chromatography 1958 D. H. Desty ed., Butterworths, London, **1958**, p. 135.
8. Dal Nogare S. şi Juvet, R. S. Jr Gas Chromatography, Interscience Publishers, New-York-London, 1962.
9. Purnell, H. Gas Chromatography, John Wiley and Sons Inc., New-York-London, 1962.
10. Freeguard, G. F. şi Stock, R. Gas Chromatography 1962, ed. M van Swaay Butterworths, London, 1962, p. 102.
11. Langer, S. H. şi Purnell, J. H. În: J. Phys. Chem. **67**, nr. 2, 1963, p. 263.
12. Pierotti, G. L., Deal, C. H., Derr, E. L. şi Porter, E. P. În: J. Am. Chem. Soc. **78**, 1956, p. 2 989.
13. Porter, E. P., Deal, C. H. şi Stross, F. H. În: J. Am. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 2 999.
14. Chovin, P. şi Ducros, M. Publ. Group. Avan. Met. Spectrograf., 1962, p. 203.
15. Petsev, N. şi Dimitrov, C. În: J. Chromat. **20**, nr. 1, 1965, p. 15.
16. Petsev, N. şi Dimitrov, C. În: J. Chromat. **23**, nr. 3, 1966, p. 382.
17. Purnell, J. H. În: Endeavour, **23**, 1964, p. 142.
18. Deal, C. H. şi Derr, E. L. În: I.E.C. 3, nr. 4, 1964, p. 395.

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Echilibrele lichid-vapori la sistemele binare acrilonitril — propionitril — acetonitril — apă. Reacţia de amonoxidare a olefinelor duce la nitrili şi apă. Separarea acestora prin distilare fracţionată presupune cunoaşterea echilibrelor lichid-vapori ale componenţilor.
Pe cale experimentală au fost stabilite compoziţiile de echilibru la presiune atmosferică ale sistemelor binare: acrilonitril — apă; propionitril — acrilonitril; apă — propionitril; acetonitril — acrilonitril; apă — acetonitril.
Pentru toate sistemele binare au fost calculate constantele relaţiei lui Redlich şi Kister.

Taramasso, M. şi Maldè, M. de, Chim. Ind. (Milano), **49**, nr. 8, aug. 1967, p. 820–825.

Echilibrul lichid-vapori în sistemele alcool izopropilic—apă şi alcool izopropilic—benzen. Se determină presiunea vaporilor saturaţi şi compoziţia de echilibru a fazelor lichide şi de vapori a sistemelor alcool izopropilic-apă şi alcool izopropilic-benzen la 30, 45 şi 60°C, calculîndu-se coeficienţii de activitate, volatilităţile relative şi căldurile molare de vaporizare.

Udovenko, V. V. şi Mazanko, T. F., J. Fiz. Him., **41**, nr. 7, iul. 1967, p. 1 615–1 620.

Cercetări spectroscopice şi gravimetrice asupra chimisorbţiei amoniacului, apei şi alcoolilor pe oxidul de aluminiu α. Pe bază de cercetări experimentale s-a stabilit că amoniacul, apa şi alcoolii sînt legaţi de ionii de aluminiu de la suprafaţa α-Al_2O_3 (centrii de acizi Lewis); de asemenea, mai este posibilă legarea acestor sorbenţi, prin punţi de hidrogen, de grupele hidroxil şi ionii oxid de la suprafaţă, în special la temperaturi scăzute şi presiuni de echilibru mai ridicate. La cercetările efectuate în cazul a doi sorbenţi succesivi, s-a stabilit o reacţie de deplasare.
Rezultatele obţinute sînt în bună concordanţă cu concentraţia, calculată după modelul suprafeţei de α-Al_2O_3, a lui J. B. Peri, a ionilor de aluminiu, ţinînd seamă de concentraţia grupelor hidroxil.
Moleculele chimiosorbite pe centrele de acizi Lewis manifestă o tendinţă de disociere. Această chimiosorbţie disociativă a apei şi alcoolilor are loc la toate centrele de acizi Lewis; în cazul amoniacului, chimiosorbţia este numai în mică măsură disociativă, fiind limitată la centri de acizi Lewis deosebit de energici.

Dunken, H. şi Fink, P., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **53** (2), 1967, p. 179–192.

Sorbţia bioxidului de sulf pe silicagel. Au fost determinate izotermele de adsorbţie, la 263–323°K, ale bioxidului de sulf pe xerogeluri de silice după tratamente termice la 240, 500, 600, 650, 700, 900 şi 1100°C (de la 630–55 m^2/g). S-au măsurat izoterme comparative la 263°K pe silicageluri de diferite provenienţe. Căldura de adsorbţie scade de la 9,3 la 7,8 kcal/mol, pe măsura ocupării suprafeţei.

Jones, W. J. şi Ross, R. A., J. Chem. Soc., A, nr. 7, iul. 1967, p. 1 021–1 026.

Aplicaţiile rezonanţei magnetice nucleare la studiul apei de constituţie a diverselor substanţe solide. S-a studiat din punct de vedere teoretic variaţia semnalului de dispersie RMN a unui ansamblu de spini nucleari într-un cîmp de radiofrecvenţă puternică, în funcţie de timpul de relaxare T_1 a spinilor şi de perioada de modulaţie T_m a cîmpului magnetic sinusoidal de amplitudine scăzută. S-a stabilit că forma curbelor înregistrate variază în funcţie de valorile relative ale lui T_1 şi T_m. Utilizînd ecuaţia generală a semnalului a lui Redfield, s-a stabilit modul cum aceste curbe permit determinarea parametrilor nucleari ai spinilor.

Kermarce, J., Fraissard, J. şi Imelik, B., J. Chim. Phys., **64**, nr. 6, iun. 1967, p. 911–916.

Asocierea gliceridelor

Schöllner, R., Kaps, R. şi Ramhold, K. J. Prakt. Chem., [4], **35**, 5–6, iun. 1967, p. 271–283.

Măsurarea căldurii cu ajutorul analizei termodiferenţiale. A fost elaborată o nouă metodă pentru măsurarea căldurii de transformare. Aparatul folosit în această metodă este un aparat de analiză termodiferenţială cantitativă calibrat cu ajutorul unui încălzitor electric introdus în celula cu proba. Aparatul fiind calibrat în mod absolut, căldurile de transformare obţinute prin această metodă nu suferă de erorile altor metode. Cu ajutorul metodei propuse au fost determinate căldurile de transformare la o serie de substanţe; valorile obţinute sînt în bună concordanţă cu valorile raportate în literatură.

Ozawa, T., Momota, M. şi Isozaki, H., Bull. Soc. Chim., Japan, **40**, nr. 7, iul. 1967, p. 1 583–1 586.

Măsurarea suprafeţelor specifice cu ajutorul porozimetrului cu mercur

Rootare, H. M. şi Prenzlow, C. F. J. Phys. Chem. **71**, nr. 8, aug. 1967, p. 2 733–2 736.

Înţelegerea spectrului UV al moleculelor organice

Jaffe, H. H., Beveridge, D. L. şi Morchin, O. J. Chem. Educ. **44**, nr. 7, iul. 1967, pag. 383–386.

Contribuţii ale spectrografiei Raman la studiul izomeriei *cis-trans* a acizilor maleic şi fumaric. Spectrele Raman ale acizilor maleic şi fumaric în stare solidă sînt foarte diferite în ceea ce priveşte liniile grupelor C = C şi C = O; aceste diferenţe se regăsesc şi la spectrele sărurilor de potasiu. În domeniul 1 600 şi 1 800 cm^{-1} se observă două linii pentru forma *cis* şi una singură pentru forma *trans*. Studierea acestor spectre sugerează o structură simetrică pentru acidul maleic cu formarea unui pseudociclu intern. Pentru acidul fumaric, nu există un asemenea pseudociclu între două molecule vecine.

Harrand, M. şi Fégly, Ch., J. Chim. Phys., **64**, nr. 6, iun. 1967, p. 991–996.

Spectrele RMN ale unor acetilacetonaţi de metale. Au fost măsurate spectrele RMN şi IR la o serie de compuşi, XX' Sn $(acac)_2$ (XX' = alchil, aril şi halogen), $(CH_3)Pb(acac)_2$, $Cl_2Ti(acac)_2$, $Cl_2Ge(acac)_2$, $Cl_4Sb(acac)$ şi $(C_5H_5) - Cl_3Sb(acac)$, în vederea studierii influenţei substituenţilor, X, şi X', asupra deplasării chimice a protonilor γ şi metil. S-a stabilit că la XX'Sn $(acac)_2$, ambele valori τ descresc cînd creşte afinitatea pentru electron a substituenţilor X şi X'; deplasările chimice ale acestor protoni sînt corelate cu frecvenţele Sn — O şi C = O.
Se dă explicaţie acestei comportări.

Kawasaki, Y., Tanaka, T. şi Okawara, R., Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, nr. 7, iul. 1967, p. 1 562–1 565.

Complecşi prin transfer de sarcină în fază gazoasă. Se studiază spectrofotometric complexul cu transfer de sarcină puternic între Et_2S şi J_2 în fază gazoasă. Se pun în evidenţă diferenţele ce apar în spectrul complexului în faza gazoasă faţă de cel în soluţie, studiindu-se influenţa dizolvantului. Se compară cu cazul complecşilor cu transfer de sarcină slabi, de tipul $C_6H_6 - I_2$.

Tamres, M. şi Goodenow, J. M. J. Phys. Chem., **71**, nr. 7, iun. 1967, p. 1 982–1 989.

CINETICĂ

Cinetica reacției $Ni+4CO \rightleftarrows Ni(CO)_4$ în cazul prelucrării mecanice a nichelului. S-a studiat cinetica formării carbonilului de nichel $Ni(CO)_4$ și acțiunea sensibilizatoare a H_2S asupra formării carbonilului în timpul acționării mecanice asupra suprafeței metalului în intervalul de temperatură 90—400°K. În condiții normale are loc simultan o reacție tribochimică și una termochimică. Proporția dintre aportul celor două reacții depinde în mare măsură de temperatură, intensitatea tratamentului mecanic și rolul catalitic al H_2S. La temperatura aerului lichid, reacția decurge pur tribochimic; la mai puțin de —35°C formarea $Ni(CO_4)$ are loc la un coeficient de temperatură negativ. Hidrogenul sulfurat influențează exclusiv reacția termochimică.

Heinicke, G., Harenz, H. și Sigrist, K., Z. Anorg. Allg. Chem., **352**, nr. 3—4, iul. 1967, p. 168—183.

Acilarea. XXI. Cinetica și mecanismul hidrolizei cianurilor de acil. În absența acizilor sau bazelor generale, viteza de hidroliză a cianurilor de benzoil și de *p*-clorbenzoil este funcție de *p*H. La *p*H peste 5, reacția este de ordinul 1 în $[OH^-]$; la scăderea *p*H-ului, după un domeniu în care viteza este independentă de *p*H, viteza scade la creșterea concentrației $[H_3O^+]$. Se propune un mecanism bimolecular între OH^- și cianură, la *p*H înalt, și o reacție predominantă a apei la *p*H sub 5, incluzînd un intermediar de adiție la carbonil. Cianura de benzoil este un agent puternic de acilare.

Hibbert, F. și Satchell, D. P. N., J. Chem. Soc., **B**, nr. 7, iul. 1967, p. 653—660.

Contribuții la cinetica epoxidării. II. Cinetica reacției secundare și considerații asupra selectivității.

Schneider, W., Fette. Seifen. Anstrichmittel, **69**, nr. 8, aug. 1967, p. 573—577.

Cinetica și mecanismul dimerizării catalitice a acetilenei. I. Rolul acidității protonice în reacția de dimerizare a acetilenei. Se studiază dimerizarea la 80°C a acetilenei în contact cu soluția catalitică conținînd 6,66 mol/1 000 g H_2O clorură cuproasă, 8,84 mol/1 000 g/H_2O clorură de amoniu și cantități variabile de acid clorhidric, obținîndu-se corelarea vitezei de reacție W (1 C_4H_4/1 catalizator. h) cu aciditatea mediului h_0 sub forma ecuației:

$$W = \frac{A}{B + h_0}$$

în care *A* și *B* sînt constante în condițiile de reacție (debit de gaze circa 72 1/1 catalizator. h, 350 mm Hg, amestec $N_2—C_2H_2$) la activitate staționară a ionilor de cupru. Ca intermediari se formează poliacetiluri de forma $\sim Cu—C \equiv CH$.

Tihonov, G. F., Temkin, O. N. și Flid, R. M., Kinetika i Kataliz, **8**, nr. 3, mai-iun. 1967, p. 520—526.

Polimerizarea anionică a izoprenului. Contribuția ionilor și perechilor de ioni la polimerizarea în tetrahidrofuran. A fost studiată cinetica reacției de propagare la polimerizarea izoprenului inițiată de butillitiu în soluție de tetrahidrofuran. S-a stabilit că speciile reactive sînt atît perechea de ioni poliizoprenillitiu, cît și carbanionul poliizoprenil liber. Pentru evaluarea constantei de viteză a ionilor liberi s-a determinat constanta de disociere a perechilor de ioni din măsurători de conductivitate electrică a soluțiilor de izoprenillitiu.
S-a arătat de asemenea că reacția ionului liber poate fi suprimată prin efectul ionului comun la adăugarea sării de litiu a tetrafenilborului.
Determinarea cu ajutorul spectrelor RMN, a structurilor polimerilor liniari formați de carbaionul liber și de perechea de ioni arată că ionul de litiu are numai o slabă influență de dirijare.

Bywater, S. și Warsfold, D. J., Can. J. Chem., **45**, nr. 16, 15 aug. 1967, p. 1 821—1 824.

Efectul temperaturii asupra vitezei reacțiilor controlate de difuzie. Se presupune că probabilitatea ca reacția chimică să se producă la ciocnirea particulelor poate fi corelată în mod simplu cu energia critică (energia minimă necesară producerii reacției). În această aproximație se deduc expresiile parametrilor din ecuația lui Arrhenius, funcție de energia critică, sau de factorul steric, pentru un număr de valori ai celorlalți parametri. Energiile de activare măsurate experimental pentru cîteva reacții rapide concordă cu cele prezise de teorie.

Logan, S. R., Trans. Faraday, Soc., **63**, nr. 7, iul. 1967, p. 1 712—1 719.

CATALIZĂ

Studiul magnetic al catalizatorilor pe bază de oxid de aluminiu-oxid de crom. Studiul magnetic al amestecurilor de $Al_2O_3—Cr_2O_3$ a dovedit că în probele de catalizator menținute timp de cîteva ore în aer la 800°C, apar ioni de crom de valențe superioare. Susceptibilitatea magnetică a ionilor Cr^{3+} crește intens de pe urma diluării magnetice cu Al_2O_3. S-au determinat constantele Weiss ale catalizatorilor de diferite compoziții procentuale, care au permis să se stabilească relații între interacțiunile magnetice și distribuția ionilor de crom.

Walter, H. P., Scheve, J. și Rienäcker, G., Z. Anorg. Allg. Chem. 352, nr. 3—4, iul. 1967, p. 192—199.

Unele proprietăți ale catalizatorului de nichel-crom în condiții de fluidizare. S-a constatat că particulele de diferite dimensiuni, în limitele 0,16—0,5 mm, obținute prin mărunțirea unui catalizator de nichel-crom obișnuit tabletat au practic aceeași configurație. Printr-o ecuație empirică, viteza critică de fluidizare a particulelor fin dispersate de catalizator a putut fi determinată cu o precizie de ±5,5%. A fost elaborată o metodă de determinare a rezistenței la frecare a catalizatorilor relativ fragili în timpul fluidizării. După această metodă s-a verificat rezistența catalizatorului de nichel-crom depiroforizat constatîdu-se că acesta are o rezistență suficientă în cazul fluidizării și poate fi recomandat pentru utilizare pe scară industrială.

Nosovskii, Iu. E. și Orociko, D. I., Him. Tehnol. Topliv i Masel, **12**, nr. 7, iul. 1967, p. 1—6.

Catalizatori pe bază de silicat de aluminiu obținuți din bentonite din R. P. Polonă. Mai multe tipuri de bentonite din R. P. Polonă, avînd un conținut de 56—65% SiO_2 și 18—22,5% Al_2O_3, s-au atacat cu acizi minerali, la temperatură de 100°C, timp de 4—20 ore, în vederea îndepărtării impurităților. Din unele sortimente de bentonite s-au obținut catalizatori cu un indice de activitate de 35%, indice de stabilitate de 30% și suprafață specifică de 330 m^2/g. Din acest material s-au confecționat microsfere folosind ca liant silicat de aluminiu sintetic, ceea ce a dus la creșterea activității catalizatorului pînă la 40%.

Marczewska, K., Przemysl Chem., **46**, nr. 7, iul. 1967, p. 382—386.

Cercetări asupra dehidrociclizării pe catalizatori metalici. II. Aromatizarea hexenelor pe catalizatori de platină și nichel fără suport. A fost cercetată dehidrociclizarea unor diene pe catalizatori de platină sau nichel. Cu ambii catalizatori s-a constatat aromatizarea acestor diene (1- și 2-hexene) însoțită de migrarea dublei legături și de formarea de hexan și hexadiene. Aceste transformări sînt mai accentuate în cazul 1-hexenei în comparație cu 2-hexenă. Sînt discutate cauzele eventuale ale acestei diferențe de comportare a olefinelor și mecanismul transformării hexenelor în benzen.

Paál, Z. și Tétényi, P., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 53 (2), 1967, p. 193—204.

Oxidarea catalitică a etilenei la acetaldehidă în prezența complecșilor de ruteniu și de alte metale platinice. S-a studiat activitatea catalitică a soluțiilor apoase a clorurilor complexe de metale platinice în prezența sărurilor de cupru bivalent asupra reacției de oxidare a etilenei la acetaldehidă. S-a stabilit că activitatea catalitică a complecșilor de ruteniu trivalent crește considerabil în prezența unor adaosuri de acid citric și a unor alți acizi hidroxicarboxilici. Se propune o schemă a mecanismului de reacție catalitică.

Osipov, A. M., Matreev, K. I. și Șulț, N. N., J. Neorg. Him., **12**, nr. 7, iul. 1967, p. 1 886—1 892.

Asupra oxidării olefinelor pe catalizatori de Ag și utilizarea inhibitorilor

Hartwig, S. și Bathory, J. Z. Phys. Chem., (Frankfurt), **55**, nr. 3/4 iul. 1967, p. 208—218.

PROCESE ŞI APARATE

Automatizarea în proiectarea de detaliu a unei instalaţii chimice. Proiectarea unei instalaţii chimice moderne implică activitatea în colaborare a numeroase specialităţi şi discipline tehnice. Pentru a se elimina anumite nepotriviri care pot apare într-o asemenea activitate complexă, asigurîndu-se totodată un caracter sistematic şi conducînd la soluţiile cele mai avantajoase în urma proiectării, se discută posibilităţile oferite prin utilizarea unui calculator electronic. O asemenea utilizare este bazată pe cunoaşterea modelului matematic al instalaţiei, necesar a fi determinat în prealabil, care ar permite să se aleagă din mai multe soluţii posibile pe cea optimă, fără a fi necesar în acest scop un volum prea mare de calcule, efectuate de altfel de către calculatorul respectiv. Procedeul de utilizare al calculatorului în scopul proiectării va urmări în esenţă următoarele etape: deducerea parametrilor de bază ai instalaţiei pe baza informaţiilor primare furnizate; stabilirea structurii şi componenţei instalaţiei proiectate în ceea ce priveşte utilajele de bază; proiectarea utilajelor principale; proiectarea sistemului de conducte aferente.
Se evidenţiază corelaţia existentă între aceste etape de proiectare şi problemele legate de automatizarea viitoare a instalaţiei proiectate.

* * * Redding control, nr. 6, ian. 1967.

Modelarea proceselor tranzitorii în schimbătoarele de căldură folosind ecuaţiile generale cu diferenţe finite. Studiul comportării dinamice a numeroase obiecte din chimie şi petrol, al căror regim tranzitoriu este reprezentat prin soluţiile unor ecuaţii diferenţiale cu derivate parţiale, ridică dificultăţi în cazul în care se pune problema modelării unor asemenea probleme cu ajutorul unui calculator analogic. În această direcţie s-au dezvoltat pînă în prezent unele metode de calcul, cum ar fi metoda caracteristicilor sau metoda dreptei, care fac posibilă modelarea ecuaţiilor diferenţiale cu derivate parţiale la un calculator analogic; dezavantajul acestor metode constă însă în faptul că duc la scheme de modelare foarte complicate. În cadrul lucrării se expune o metodă de modelare a unor asemenea ecuaţii, bazată pe reducerea ecuaţiilor cu derivate parţiale respective la un sistem echivalent de ecuaţii cu diferenţe finite, care prezintă avantajul că necesită o schemă de modelare mai simplă. Se evidenţiază totodată convergenţa metodei de modelare propusă, precum şi necesitatea unui timp de lucru relativ mai redus.
Metoda expusă este ilustrată în cazul studiului regimului tranzitoriu al unui schimbător de căldură cu neuniformităţi în zona de schimb de căldură.
În mod similar se pot trata şi alte obiecte dinamice, cum ar fi reactoarele chimice sau coloanele de distilare.

Filipovici. Avtomatika i Telemehanika, nr. 7, iulie 1967, p. 151–157.

Algoritm pentru determinarea caracteristicilor statice ale unei clase de obiecte dinamice pe baza datelor normale din exploatare. Determinarea experimentală a caracteristicilor statice ale instalaţiilor tehnologice este de cea mai mare importanţă dat fiind faptul că asemenea determinări prinse pe cale teoretică nu sînt posibile în practică. În acest scop, s-au dezvoltat pînă în prezent metode statistice folosind analiza de, care însă necesită un volum foarte mare de prelucrări spre a se obţine o precizie satisfăcătoare.
În cadrul lucrării se consideră problema determinării caracteristicilor statice ale obiectelor industriale, pe baza datelor culese din exploatarea normală, prezentîndu-se un algoritm simplificat, care necesită un volum mult mai redus de prelucrări de date (care nu necesită neapărat un calculator electronic) şi care asigură totodată o precizie suficientă pentru scopurile practice.
Metoda de calcul expusă este ilustrată cu un exemplu de obiect dinamic din industria chimică, conţinînd o singură constantă de timp. Precizia de calcul atinsă este suficientă pentru nevoile industriale, inclusiv a celor legate de automatizare.

Juravliev, K., Avtomatika i Telemehanika, nr. 7, iul. 1967, p. 45–53.

Comportarea dinamică a reactoarelor de polimerizare cu agitator. În cadrul studiului privind comportarea dinamică a reactoarelor de polimerizare, este dezvoltată analiza teoretică legată de caracteristicile statistice ale procesului analizat. Pe baza unor asemenea considerente se stabileşte mai întîi ecuaţia cu derivate parţiale pe care o satisface funcţia de repartiţie; rezolvarea acestei ecuaţii se poate face fie folosind o metodă de dezvoltare Fourier, fie pe baza momentelor statistice, folosind tot dezvoltări în serie.
În încheiere se discută problema ciclurilor limită, legată de problema stabilităţii reactorului.
Calculele expuse sînt însoţite, ca ilustrare, de un exemplu numeric.

Gilles şi Knöpp, Regelungstechnik, **15** nr. 6, iun. 1967, p. 262–269.

Reactor fără gradient pentru studiul reacţiilor decurgînd sub presiune

Garanin, V. I., Kurkci, U. M. şi Minacev, H. M., Kinetica i Kataliz, **8**, nr. 3, mai-iun. 1967, p. 701–703.

Stabilitatea unui reactor cu schimbător de căldură extern

Harkaţ, I. I., Pismen, L. M. şi Mukosei, V. I., Dokl. Akad. Nauk SSSR., **174**, nr. 6, iun. 1967, p. 1 385–1 388.

Efectul tensiunii superficiale asupra eficacităţii talerelor. Într-o coloană de distilare, în care suprafaţa interfacială de contact între lichid şi vapori a fost menţinută constantă, au fost fracţionate sisteme atît cu tensiuni de suprafaţă pozitive, cît şi negative. Sistemele de hidrocarburi metilciclohexan-toluen şi benzen-metilciclohexan nu prezintă o reducere importantă a eficacităţii talerelor în regiunile de compoziţie limită.

Ellis, S. şi Biddulph, M., Trans. Instn. Chem. Engrs. **45**, nr. 6, 1967, p. 223–228.

Proiectarea coloanelor de distilare cu umplutură

Wall, K., Chem. Process Eng., **48**, nr. 7, iul. 1967, p. 56–60.

Studierea distribuirii curenţilor de gaze în aparatele cu strat granular fix. În urma experienţelor s-a stabilit că distribuirea uniformă a unui curent de gaze în aparatele fără dispozitive de distribuire este posibilă numai prin trecerea gazelor printr-un strat granulos avînd o rezistenţă de $\Delta P > 250$ kgf/m² (înălţimea stratului $H \approx 1{,}5 \div 2{,}0$ D). În reactoarele cu înălţime redusă a zonei de contact, distribuirea uniformă a curentului de gaze poate fi obţinută prin instalarea în spaţiul de sub stratul granular a unui grătar de distribuţie cu un ecran-disc în centru şi cu orificii distribuite uniform pe restul secţiunii.

Tihonov, N. M., Him. Tehnol. Topliv i Masel, **12**, nr. 7, iul. 1967 p. 35–39.

Cercetări asupra floculării hidroelectrice

Szanto, E. şi Kirsch, S., Erzmetall, **20**, nr. 7, iul. 1967, p. 302–308.

Arderea combustibilului lichid în arzător scufundat. S-a pus la punct construcţia unui arzător scufundat şi s-a experimentat funcţionarea acestuia. Folosind drept combustibil un ulei mineral fluid (86,3% C şi 13,7% H, putere calorifică 10 000 kcal/kg) s-a realizat o încărcare calorică a camerei de ardere de 10^7 kcal/m³.h. Arzătorul scufundat asigură evaporarea a 15,4 kg apă/kg ulei, corespunzător unui randament termic de 95%. Noul tip de arzător poate fi aplicat în numeroase domenii industriale.

Bretsznajder, S. şi Piskorski, J., Przemysl Chem. **46**, nr. 7, iul. 1967, p. 379–382.

Experimentarea industrială a unui cîntar cu bandă pe bază de izotopi. Cîntărirea materialelor transportate pe un transportor cu bandă s-a făcut folosind proporţionalitatea dintre intensitatea razelor gama (emise de o sursă de ^{60}Co) dispersate de materialul aflat pe transportor şi încărcarea transportorului. Dispozitivul de cîntărire izotopică construit a fost verificat industrial pentru cîntărirea unor minereuri de plumb-zinc; el a funcţionat în limitele unor erori de $\pm$ 5%.

Girczys, J. şi Piatkowski, A., Rudy Metale Niezelazne, **12**, nr. 7, iul. 1967, p. 359–362.

Instalaţie pentru topirea zonară a substanţelor organice. A fost construită o instalaţie pentru topirea zonară a substanţelor organice, caracterizată prin poziţia verticală a tuburilor în care se introduce proba fixă de

substanţă zonată. Dispozitivul de încălzire mobil se deplasează de asemenea pe verticală. Se dau schema şi fotografia aparatului.

Pokorny, J. şi Berka, J., Chem. Listy, **61**, nr. 7, iul. 1967, p. 956–958.

COROZIUNE

Comportarea ruginii sub unele sisteme de vopsele. Este prezentat un procedeu simplu de analiză roentgenografică cantitativă care permite observarea modificării compoziţiei ruginii sub diferite pelicule de vopsele. Cercetări efectuate în decurs de doi ani au arătat o creştere de goethit în dauna lepidocrochitului; trecerea lepidocrochitului în magnetit se produce numai în măsură redusă. Se discută de asemenea posibilitatea formării magnetitului în urma reacţiei între γ-FeOOH cu $Fe(OH)_2$.
Cu ajutorul unor amestecuri de pigmenţi cu lepidocrochit a fost cercetată apoi comportarea unor medii corosive. Formarea ruginii a fost analizată cu ajutorul metodei roentgengoniometrice.

Enkelmann, R., Farbe, Lack, **73**, nr. 9, sept. 1967, p. 809–822.

Asupra influenţei unor baze cu azot ca aditivi pentru stabilizarea ruginii reziduale cu vopsele. După prezentarea principiilor teoretice cu privire la stabilizarea ruginii reziduale prin heteropoliacizi, sînt arătate încercările experimentale efectuate cu diferite baze cu azot ca aditivi la compoziţiile vopselelor pentru grunduri.
Ca aditivi s-au încercat: cianamidă de plumb, aductul benzidină — acid fosforic, aductul benzidină — acid cromic, aductul difenilguanidină — acid fosforic şi aductul difenilguanidină — acid cromic. Vopselele cu aditivi au fost aplicate pe o tablă de fier curată, precum şi pe o tablă de fier tratată în prealabil ca acid clorhidric.
Sînt discutate rezultatele obţinute.

Meyers, G. şi Kraicinger, H., Farbe. Lack, **73**, nr. 9, sept. 1967, p. 833–839.

Activitatea corosivă a topiturilor de silicaţi. În ce priveşte intensitatea şi mecanismul reacţiei topiturilor de silicaţi cu fierul, compuşii din topituri se împart în două grupe. În topiturile care cuprind componenţi din prima grupă (SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, Li_2O, Na_2O, K_2O, MgO, CaO, SrO, BaO, MnO, CaF_2) au loc reacţii electrochimice cu depolarizare de oxigen şi hidrogen. În acest caz, componenţii înşăşi nu se schimbă. Activitatea corosivă a unor astfel de topituri este neînsemnată. În topiturile care conţin componenţi din a doua grupă se produc reacţii suplimentare cu depolarizare cationică (metalică) în urma căreia are loc în zona de contact o reducere completă (în cazul PbO, CuO, NiO, CoO) sau parţială (în cazul CdO, Fe_2O_3, TiO_5, Sb_2O_5, P_2O_5) a componenţilor topiturii. Astfel de topituri se caracterizează printr-o corosivitate foarte mare.

Appen, A. A. şi Artemiev, V. I., J. Prikl. Him., **40**, nr. 7, iul. 1967, p. 1 469–1 473.

Fabricarea acidului azotic cu instalaţii confecţionate în întregime din oţeluri inoxidabile. Numărul mare de instalaţii noi în care oxidarea şi absorbţia oxizilor de azot are loc la presiunea de 8–10 at a determinat cercetarea cauzelor care duc la corodarea rapidă a schimbătoarelor de căldură. Sînt făcute recomandări de alegere a oţelurilor inoxidabile pentru fiecare utilaj în parte. De asemenea se dau indicaţii cu privire la proiectarea şi la exploatarea instalaţiilor de acid azotic pentru a preveni degradarea rapidă a utilajelor.

Newman, D. J. şi Miller, R., Chem. Eng., **74**, nr. 16, iul. 1967, p. 138–141.

CHIMIE ANORGANICĂ

Obţinerea teluriţilor de plumb, bariu şi cupru prin precipitare din soluţii. Teluriţii unor metale grele (plumb, cupru) se pot obţine prin precipitare la cald, din soluţia unor săruri solubile ale metalelor respective, cu telurit de sodiu luat cu un exces de 6–8% faţă de cantitatea stoechiometrică, conform reacţiei:

$$Me(NO_3)_2 + Na_2TeO_3 = MeTeO_3 + 2NaNO_3$$

Teluritul de plumb sintetizat are formula $PbTeO_3.1/2\ H_2O$, iar teluritul de cupru are formula $CuTeO_3 . 2H_2O$. Teluritul de bariu se obţine anhidru, cu formula $BaTeO_3$.

Bercenco, M. A. şi Beliaev, A. I., J. Neorg. Him. **12**, nr. 7, iul. 1967, p. 1 174–1 781.

Sinteza compusului $4BaO . Nb_2O_5$ în fază solidă. Prin reacţia dintre carbonat de bariu şi pentoxid de niobiu la 1100°C se formează compusul $4BaO . Nb_2O_5$ conform reacţiei:

$$4\ BaCO_3 + Nb_2O_5 = 4\ BaO . Nb_2O_5 + 4CO_2$$

Energia de activare a reacţiei este $\Delta E = 80$ kcal/mol. Probabil, intermediar, se formează compuşii $5NaO . 2Nb_2O_5$ şi $3BaO . Nb_2O_5$. Compusul $4BaO . Nb_2O_5$ este de culoare verde-cenuşie, stabil la aer şi la acţiunea apei; se topeşte fără descompunere la 1610 ± 20°C.

Andreeva, G. T. şi Keler, E. K., Neorg. Materiali, **3**, nr. 7, iul. 1967, p. 1 216–1 223.

Reacţia bifluorurii de xenon cu apă şi cu trioxidul de xenon. În cadrul cercetărilor axate pe descoperirea unor noi compuşi ai gazelor rare şi ale proprietăţilor fizice şi chimice ale acestora, au fost studiate reacţiile de oxidare determinate de bifluorura de xenon.
În prezenţa acidului percloric, bifluorura de xenon se descompune în apă cu formare de oxigen, xenon şi acid fluorhidric. Trioxidul de xenon este stabil în soluţie apoasă. El se descompune în prezenţa bifluorurii de xenon, acţionînd ca agent oxidant.
Pe baza determinărilor efectuate, au fost stabilite mecanismele de reacţie ale bifluorurii de xenon şi ale trioxidului de xenon ca agenţi oxidanţi, precum şi reacţia dintre bifluorura de xenon şi acidul benzensulfonic.

Appelmann, E., Inorg. Chem., **6**, nr. 7, iul. 1967, p. 1 305–1 310.

Studiu fizico-chimic al bioxizilor de mangan activi, de origine chimică şi electrolitică, varietatea gamma. Aplicîndu-se metoda de adsorbţie a azotului lichid la −196°C, s-au pus în evidenţă caracteristicile suprafeţelor bioxizilor de mangan artificial activaţi, — varietatea gamma, — folosite la fabricarea pilelor. Aparatul utilizat a fost de tipul BET clasic. Rezultatele obţinute arată o diferenţă netă în ceea ce priveşte atît mărimea suprafeţei superficiale cît şi distribuţia porilor între cei doi oxizi obţinuţi, unul prin metoda chimică şi celălalt prin oxidare anodică.
Paralel cu aceste rezultate, s-au efectuat şi o serie de alte analize cum ar fi: testul cu iodură de potasiu în dimetilformamidă, analiza chimică şi aciditatea, izotermele de descompunere termică la 120, 400 şi 650°C.

Le Tran, K., J. Chim. Phys., **64**, nr. 6, iun. 1967, p. 922–933.

Cercetarea carbonatării $Ca(OH)_2$ prin analiză termică şi difracţie de raze X

Gillott, J. E., J. Appl. Chem., **17**, nr. 7, iul. 1967, p. 185–189.

Descompunerea tiosulfatului în oxidanţi acidifiaţi

Latimer, G. W. şi Stetcko, E. I., Talanta, **14**, nr. 8, aug. 1967, p. 984–988.

Complecşii antronelor cu halogenurile unor metale din grupele V, VI şi VIII. S-a studiat formarea complecşilor moleculari de adiţie dintre antrone (antronă, benzantronă, 10-benzantronă şi 10-nitroantronă) cu halogenurile unor metale din grupele V, VI şi VIII ale sistemului periodic. Benzantrona formează complecşi solizi 1:1 cu clorurile şi bromurile de Sb^{5+}, Bi^{3+} şi Fe^{3+} şi complecşi solizi 2:1 cu halogenurile de Te^{4+}; antrona şi 10-nitroantrona formează cu $SbCl_5$ numai complecşi 1:1. Halogenurile de As^{3+} şi Sb^{3+} nu dau complecşi solizi cu antronele. S-au determinat principalele caracteristici ale compuşilor sintetizaţi.

Ram Chand Paul, Ram Parkash şi Sarjit Singh Sandhu, Z. Anorg. Allg. Chem., **352**, nr. 5–6, iul. 1967, p. 322–329.

Polimeri anorganici de coordinare. Polimerii fosfinaţilor de titan. Se descriu metodele de preparare şi proprietăţile următorilor polimeri ai fosfinaţilor de titan din seria: $Ti(OR'')_2(OPRR'O)_2$ în care R, R' şi R'' sînt radicali alchilici inferiori; $TiCl_2\ [OP(C_6H_5)_2O]_2$ şi $TiO\ [OPRR'O]_2$ în

care R şi R' sînt radicali metil sau fenili $Ti[OP(C_6H_5)_2O]_4$ şi $Ti(BB)\ (OPRR'O)_2$ unde B,B,R şi R' reprezintă, respectiv, $C_6H_4O_2$, CH_3 sau C_6H_5 şi C_6H_5.
Din analiza structurilor cristaline şi a maselor moleculare a rezultat că toţi fosfinaţii de titan au un grad de polimerizare ce variază între 3 şi 20.

Dahl, G. H. şi Block, B. P., Inorg. Chem., **6**, nr. 8, aug. 1967, p. 1 439–1 444.

Reacţia grafitului cu CO_2 şi CO la temperaturi între 400 şi 900°C

Hitrin, L. N., Soloveva, L. S. şi Haustovici, G. P., J. Fiz. Him., **41**, nr. 7, iul. 1967, p. 1 625–1 629.

Cercetarea sistemelor anorganice la temperatură înaltă prin spectrometrie de masă

Drowart, J. şi Goldfinger, P., Angew. Chem. Internat. Edit., **6**, nr. 7, iul. 1967, p. 581–596.

Spectrele şi structura complecşilor de clorură de aluminiu

Jones, D. E. A. şi Wood, J. L., J. Chem. Soc., A, nr. 7, iul. 1967 p. 1 140–1 144.

Creşterea cristalelor prin transport chimic de material. IV. Sistemul Ti_2O_3/HCl. S-a studiat transportul de Ti_2O_3 cu ajutorul acidului clorhidric într-un tub de cuarţ izolat. La o variaţie de temperatură de la 1 000 la 900°C transportul de trioxid de titan are loc din zona mai caldă în zona mai rece, conform calculelor termochimice preliminare. S-au obţinut cristale de Ti_2O_3 de 1–2 mm mărime şi sub formă de prisme bitrigonale lungi. Mecanismul reacţiei complexe care are loc poate fi exprimată prin următoarea ecuaţie (A)-(C). Pe baza datelor de echilibru ale celor două reacţii (A) şi (C) este posibil: 1. să se determine teoretic gradul de transport în reacţia (A). 2. să se estimeze influenţa altor reacţii asupra procesului în mod special raportul în greutate Ti_2O_3/TiO_2. Cantitatea transportată calculată de 0,42 mg Ti_2O_3/h a fost satisfăcătoare faţă de cea determinată practic de 0,21 mg Ti_2O_3/h.

Hauptman, Z., Schmidt, D. şi Banerjee, S., Collection Czechoslov. Chem. Commun., **32**, nr. 7, iul. 1967, p. 2 421–2 431.

Introducere în geometria cristalelor

Livingston, R. L., J. Chem. Educ., **44**, nr. 7, iul. 1967, p. 376–382.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Oxidarea prin contact a amoniacului în prezenţa oxizilor de azot. Condiţiile optime ale procesului de oxidare a amoniacului în prezenţa oxizilor de azot, în care gradul de contactare este cel mai ridicat, iar pierderile de amoniac cele mai reduse, sînt temperatura gazelor nitroase la intrarea în aparat de 300–350°C, cantitatea de amoniac suplimentar de circa 7% şi temperatura de contactare 800–850°C. S-a constatat că locul cel mai favorabil de introducere a amoniacului suplimentar în gazele nitroase este înainte de aparatul unde are loc contactarea. A fost propusă o schemă industrială pentru oxidarea amoniacului cu oxigenul obţinut la fabricarea azotului pur, în care se evită posibilitatea explodării amestecurilor de amoniac-oxigen şi încălzirea execesivă a catalizatorului datorită căldurii de reacţie.

Zasorin, A. P. şi Atroşcenko, V. I., J. Prikl. Him., **40**, nr. 7, iul. 1967, p. 1 414–1 419.

Recuperarea de energie în instalaţiile de sinteză a amoniacului

Nimmo, N., Chem. Eng., **210**, iul.-aug. 1967, p. 156–162.

Studiul posibilităţilor de utilizare a unei sări brute pentru electroliza clorurilor alcaline. Se descrie un procedeu care permite să se verifice dacă o sare brută este convenabilă pentru electroliza clorurilor alcaline sau există pericolul formării unui strat important de hidrogen. Încercările au arătat că se poate frîna formarea hidrogenului transformînd elementele perturbatoare în amalgam. De asemenea se descrie o metodă spectrochimică, care permite determinarea elementelor care produc dificultăţi procesului.

Hauck, G. şi Dürr, W., Chem. Ing. Tech. **39**, 12 iun. 1967, p. 720–724.

Utilizările compuşilor zirconiului

Remond, J., Rev. Prod. Chim., **70**, nr. 1 358, iun. 1967, p. 265–276.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Procedeu mixt alcalin şi electrolitic pentru extragerea arsenului din prafurile de convertizor. A fost pusă la punct tehnologia de extragere a arsenului din prafurile de convertizor cu un conţinut de 44,3–56% Pb; 9,5–12,4% Zn; 1,2–1,6% Cu; 7,5–15,2% As; 0,4–0,7% Se; 0,2–0,4% Fe; 0,2–0,58% Cd; 0,08–0,1% Te; 0,005% In; 3–5,1% S_{tot}. Prafurile s-au leşiat cu o soluţie de 90–100 g/l NaOH, la temperatura de 70°C şi un raport s:l de 1:3, simultan cu leşierea în acelaşi vas avînd loc şi procesul de electroliză la densităţi de curent anodică şi catodică de 500 A/m². Prin electroliză s-a obţinut o depunere de plumb şi un precipitat insolubil de zinc, cadmiu ş.a., care s-a separat prin filtrare la cald. În soluţia rămasă, prin răcire, a cristalizat arseniatul de sodiu, randamentul de extragere al arsenului fiind de 96–98%.

Davidov, E. V., Kozmin, I. A. şi Şulghin, E. P., Ţvetn. Metalli, **40**, nr. 7, iul. 1967, p. 68–71.

Modelarea matematică a procesului de descompunere periodică a soluţiilor de aluminat. Pe baza analizelor cifrice a datelor experimentale privind descompunerea spontană a soluţiilor de aluminat în condiţii izoterme, a fost elaborat un model matematic pentru acest proces, care concordă bine cu datele experimentale, divergenţele fiind de ordinul 3–4%.
S-a stabilit că procesul de descompunere se încheie cu mult înainte de a se atinge starea de echilibru, fiind puternic influenţat de variaţiile stării fazei solide.
Scăderea modulului de causticitate favorizează formarea unui hidroxid de aluminiu cu activitate mai ridicată.

Sultanbecov, E. P. şi Ponomarev, V. D., Izv. Visşih Ucebnih Zavedenii, Ţvetn. Met., **10**, nr. 9, 1967, p. 46–51.

Metode de conversie a gazului metan şi posibilităţile de folosire ale acestora în metalurgia metalelor neferoase grele

Mahov, M. P., Piscunov, I. N., Stejenski, A. I., Prajevnik, I. G., Miller, I. G. şi Bannikov, I. G., Ţvetn. Metalli, **40**, nr. 7, iul. 1967, p. 72–76.

SUBSTANŢE PURE SEMICONDUCTOARE

Obţinerea acidului clorhidric de înaltă puritate prin distilare izotermă

Tesařik, B., Chem. Průmysl, **17** (42), nr. 7, iul. 1967, p. 387–388.

Comportarea electrochimică a impurităţilor în procesul de obţinere electrolitică a plumbului de înaltă puritate. Folosind drept material iniţial plumb cu un conţinut de impurităţi de ordinul $5-7\cdot10^{-3}$%, s-a efectuat o rafinare electrolitică în soluţie de sulfamat de plumb şi acid sulfaminic, la o densitate de curent de 150 A/m², intensitate de 1,7 A şi temperatură de 20–25°C. Au fost trasate curbele de dizolvare anodică a impurităţilor şi s-a cercetat influenţa concentraţiei impurităţilor din electrolit asupra purităţii metalului rafinat. Pentru obţinerea plumbului de înaltă puritate se recomandă folosirea unor densităţi de curent scăzute.

Kuzneţova, G. A., Ţvetn. Metalli, **40**, nr. 7, iul. 1967, p. 64–68.

Studiul influenţei calciului asupra comportării impurităţilor de plumb şi staniu în procesul de topire zonară a aluminiului. Prin introducerea unor adaosuri de calciu în decursul procesului de topire zonară a aluminiului se poate mări simţitor eficacitatea purificării la plumb şi staniu datorită formării unor compuşi intermetalici ai calciului cu impurităţile, compuşii formaţi avînd o solubilitate mai coborîtă în aluminiul solid. Adaosul de calciu se calculează în raport cu conţinutul impurităţilor, cu un exces de 50% faţă de cantitatea necesară pentru formarea compuşilor intermetalici.
Tehnologia elaborată permite mărirea pînă la 65% a randamentului în aluminiu cu un conţinut de plumb şi staniu sub 0,01% (după patru zonări).

Jucova, A. I. şi Beliaev, A. I., Izv. Vîsşih Ucebnih Zavedenii, Ţvetn. Met., **10**, nr. 2, 1967, p. 59–61.

Determinarea cu ajutorul fluorescenţei în raze X a grosimii peliculelor de aluminiu depuse pe siliciu. Depunerile de aluminiu pe suport de siliciu sînt folosite în producţia tranzistorilor, a diodelor, a circuitelor imprimate. Pentru măsurarea grosimii acestor pelicule a fost pusă la punct o tehnică nedistructivă, bazată pe fluorescenţa în raze X, care dă o sensibilitate mărită faţă de metodele optice interferometrice uzuale.

S-au trasat curbele teoretice pentru două variante: *a)* emisie a fluorescenței caracteristice a aluminiului și *b)* absorbție a fluorescenței caracteristice a siliciului.
Prima metodă prezintă avantajul unei sensibilități mai ridicate, putînd fi aplicată la determinarea grosimii unor pelicule foarte subțiri de aluminiu, de ordinul a ± 6 Å.

Cline, J. E. și Schwartz, S., J. Electrochem. Soc., **114**, nr. 6, iun. 1967, p. 605–608.

Studiul sistemului seleniură de argint — seleniură de plumb. Legat de folosirea sistemului Ag_2Se-PbSe pentru confecționarea termogeneratorilor și a fotorezistențelor s-a efectuat studiul termografic și roentgenografic al acestuia. S-a stabilit că sistemul Ag_2Se-PbSe este de tip eutectic simplu, reprezentînd o secțiune cuasibinară a sistemului ternar Pb-Se-Ag. În punctul eutectic, la 660°C, sistemul conține 25% molare PbSe. La 650°C, solubilitatea Ag_2Se în PbSe este de 0,25 ± 0,05% molare.

Novoselova, A. V., Șleifman, J. G., Zlomanov, V. P. și Sloma, R. K., Neorgan. Materiali, **3**, nr. 7, iul. 1965, p. 1 143–1 146.

Comportarea adaosurilor de aliere a elementelor din grupa a VI-a în arseniura de galiu

Milvidski, M. G. și Pelevin, O. V., Neorgan. Materiali, **3** nr. 7, iul. 1967, p. 1 159–1 165.

Deplasarea nivelurilor de energie electronică în semiconductoare ca rezultat al interacțiilor. Datorită interacțiilor cu imperfecțiunile din rețea, nivelele de energie se deplasează față de un nivel de referință (banda de conducție și nivelele acceptoare ale impurităților sînt deplasate în jos, iar banda de valență și nivelele donoare ale impurităților sînt deplasate în sus). Se stabilește modificarea nivelelor de energie în funcție de concentrația impurităților.

Harvey, W. W., J. Phys. Chem., **71**, nr. 7, iunie 1967, p. 2 031–2 035.

ELECTROCHIMIE

Studierea procesului de depunere electrochimică a aliajului argint-paladiu în electrolit cianic. Pe baza unor determinări a proprietăților fizico-chimice și analize roentgenostructurale, s-a stabilit că depunerea electrochimică a aliajului argint-paladiu în compoziția cercetată, după îmbătrînirea naturală, în mod analog cu al aliajelor metalurgice, formează o serie continuă de soluții solide. S-a constatat că rezistența electrică specifică și microduritatea aliajului argint-paladiu depus pe cale electrolitică variază după o relație liniară, după o curbă care are o ramură ascendentă cu un maximum. Chiar după îmbătrînire, microduritatea aliajului argint-paladiu este cu timpul de două ori mai mare decît cea a argintului pur. În electrolit cianic, argintul se depune cu producerea unei suprapolarizări, iar paladiul cu depolarizare.

Fedotiev, N. P., Veaceslavov, P. M., Kramer, B. Ș. și Ivanova, V. V., J. Prikl. Him., **40**, nr. 7, iul. 1967, p. 1 474–1478.

Depunerea electrolitică a unor pelicule compacte de metale refractare. Mecanismul de depunere a molibdenului din topituri de cloruri. S-a studiat depunerea electrolitică a unor pelicule compacte de molibden din sistemul de topitură KCl-LiCl-$K_3[MoCl_6]$.
La 600°C, procesul de electrod este ireversibil și se obțin depuneri compacte; crescînd temperatura peste această valoare, se constată reversibilitatea procesului.
S-a stabilit mecanismul procesului electrolitic de depunere a molibdenului din săruri topite.

Senderoff, S. și Mellors, G. W., J. Electrochem. Soc., **114**, nr. 6, iun. 1967, p. 556–560.

Model teoretic pentru electrodul metalic în soluția de electrolit. I. Structura de echilibru al stratului dublu electric. II. Teoria reacției eterogene de transfer de electron. Se dă un model al barierei de potențial care apare ca rezultat al echilibrului de contact între electrodul metalic și soluția de electrolit. Modelul propus se utilizează apoi pentru a elabora teoria transferului de electron în cadrul teoriei vitezei absolute de reacție.

Hashino, T., J. Chem. Phys., **46**, nr. 12, iun. 1967, p. 4 631–4 638 și 4 639–4 645.

CHIMIE ORGANICĂ

Procedeu continuu pentru prepararea difenilcetenei. Se descrie un aparat pentru obținerea, cu bune randamente (77%), a difenilcetenei din azibutanona rezultată din reacția benzilmonohidrazonei cu oxid galben de mercur, sulfat de sodiu anhidru în benzen anhidru și KOH metanolic. Filtratul acestei reacții este picurat în aparatul încălzit la 130–135°C, cetena formată fiind imediat îndepărtată și colectată.

Ried, W. și Junker, P., Angew. Chem., Internat. Edit., **6**, nr. 7, iul. 1967, p. 631–632.

Obținerea acidului monocloracetic prin clorurarea acidului acetic. Într-o instalație de laborator cu funcționare continuă s-a efectuat clorurarea continuă a acidului acetic cu clor gazos, la temperatura de 105°C, folosind diferiți catalizatori. Cele mai bune rezultate s-au obținut în prezența sulfului. Recircularea repetată a soluțiilor-mamă cu adaos de acid acetic proaspăt permite stabilizarea conținutului de acid dicloracetic în amestecul de reacție. Atunci cînd concentrația acidului monocloracetic în materialul clorurat este de 65–70%, se poate realiza în mod avantajos cristalizarea continuă a acestuia.

Hrabovecký, I. și Regula, Š., Chem. Průmysl, **17** (42), nr. 7, iul. 1967, p. 357–362.

Sinteze pe baza divinilsulfonei. Divinilsulfona reacționează în eter la −1 ... −15°C cu reactanți nucleofili (alcooli, tioli) în prezență de Triton B drept catalizator. Aminele nu necesită catalizatori și formează cu randamente înalte (75–80%) monoaducți cu structura $CH_2=CHSO_2CH_2CH_2C$ ($X = NR_2$, în care $R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, n-C_4H_9, C_6H_{11} și CH_3, $CH_2(CH_2)_4$) produsele ciclice sau aducții de structură $(XCH_2CH_2)_2SO_2$ reprezentînd doar 3–4%. În cazul alcoolilor, monoaducții ($R = CH_3$, C_2H_5, n-C_4H_9) se formează cu randament de 68–73%, iar diaducții cu randament de 5–7%. Tiolii ($R = CH_3$, C_2H_5, n-C_4H_9, $terț$-C_4H_9) dau monoaducți cu randament de 40–45% și diaducți cu randament de 30–35%; randamente de peste 60% în monoaduct se obțin doar cu tioli de anumită formulă $R = C_2H_5OCOCH_2S$, $C_{12}H_{25}S$, $CH_2=CH—CH_2S$, C_6H_5S).

Prilejaeva, E. N. și Șapiro, E. S., Dokl. Akad. Nauk SSSR **174**, nr. 6, iun. 1967, p. 1 345–1 348.

Reacția clorurii de nitril cu olefinele. Din reacția clorurii de nitril cu olefinele, în mediu aprotic, — în nitrili sau alcooli, — la −30 ... −40°C, se obțin amestecuri complexe foarte greu de separat. Astfel, pentru reacția cu ciclohexan au fost identificate prin cromatografie de gaze *cis*- și *trans*-1,2-diclorciclohexan, *cis*- și *trans*-2-clorciclohexan, 1-nitrociclohexan, 1-clor-2-nitrociclohexan, 2-nitrociclohexan, pe lîngă unele substanțe neidentificate. În medii slab polare reacția decurge radicalic, în timp ce în dizolvanți puternic polari sau protonici reactantul primar este ionul Cl^+.

Beger, J., J. Prakt. Chem., [4], **35**, nr. 5–6, iun. 1967, p. 326–332.

Noi reacții ale hidrocarburilor carcinogene. II. Hidrocarburi carcinogene ca 3,4-benzpiren, 9,10-dimetil-1,2-benzantracen, 1,2,3,4-dibenzopiren reacționează cu iod formînd radicali cationici intermediari transformați de reactantul nucleofil piridină, în care se execută reacția, în săruri de piridiniu. Aceste rezultate sprijină mecanismul propus de oligomerizare a cationilor radicalici și reacția cu structurile celulare nucleofile. Reacția cu piridină indică o posibilitate de oprire a acestor stări intermediare, considerate decisive în procesul primar al carcinogenezei chimice.

Rochlitz, J., Tetrahedron, **23**, nr. 7, iul. 1967, p. 3 043–3 048.

Fotoadiția cetonelor la olefine. Prin iradierea alchil-și cicloalchilcetonelor în amestec cu *trans*-1,2-dicianetilena, cu o radiație avînd o lungime de undă de 2 900 Å se obțin oxetani stereospecifici, cu un randament de 50–90%. Sînt analizate mecanismele de reacție și influența energiei radiației asupra legăturilor carbon-oxigen și a legăturii duble carbon-carbon care explică reacția de adiție a cetonelor la olefine.

Turro, N., și Arnold, D., Chem. Eng. News, **45**, nr. 31, iul. 1967, p. 42–43.

Nitrarea 2-nitro-1,4-dialchilbenzenilor. Se nitrează 2-nitro-1,4-dialchilbenzeni (alchil = metil, etil, izopropil, *terț*-butil) determinîndu-se randamentul (de la 60% la izopropil la 97% la metil) și compoziția produsului dinitrat (metil: 48% orto-, 12% para-, 40% metadinitro; etil: 52% orto-, 19% para-, 29% metadinitro; *terț*-butil predominant metadinitro).

Johnson, C. D. și Northcott, M. J., J. Org. Chem., **32**, nr. 6, iun. 1967, p. 2 029–2 031.

Oxidarea parafinelor în acid sulfuric. Acidul sulfuric 98,5% poate ataca parafine ramificate (2,3-metilpentan, 2,4-dimetilpentan, 2,3,4-, 2,2,4-trimetilpentan, 2,3-dimetilbutan, metilciclopentan) în condiții pseudoadiabatice sau pseudoizoterme. Are loc o rupere a catenei principale (cu conversie care poate atinge 20% după o perioadă de inducție în care are loc o foarte slabă oxidare, formîndu-se 20–80 p.p.m. SO_2.

Kramer, G. M., J. Org. Chem., **32**, nr. 6, iun. 1967, p. 1 916–1 918.

Reacții de transcarboxilare ale benzoatului de potasiu și ale sărurilor de potasiu ale acizilor benzenpolicarboxilici. S-a studiat mersul reacției de carboxilare ale benzoatului de potasiu și ale sărurilor acizilor benzencarboxilici cu ajutorul atmosferei de $^{14}CO_2$. Din toate aceste reacții rezultă benzen prin disproporționarea a două molecule de benzoat și transferul grupei carboxil de la o moleculă la alta, însoțită de formarea benzendicarboxilatului de potasiu.
Mecanismul de reacție propus a avut la bază compoziția produselor rezultate în funcție de timpul de reacție și cantitatea de ^{14}C încorporat în acidul tereftalic, atunci cînd s-a lucrat în atmosferă de CO_2 radioactiv și cu catalizatori de cadmiu.

Ratusky, J., Collection Czechoslov. Chem. Commun., **32**, nr. 7, iul. 1967, p. 2 504–2 511.

Tioalchilarea clorurilor de fosfor prin reacție cu esteri xantogenici

Dietsche, W. H., Tetrahedron, **23**, nr. 7, iul. 1967, p. 3 049–3 056.

Prepararea izocianaților din carbamați prin reacție cu fosgen

Ulrich, H., Tucker, B. și Saytgh, A. A. R., Angew. Chem., Internat. Edit., **6**, nr. 7, iul. 1967, p. 636–637.

Chimia compușilor organosilicici

Harwood, I. H., Chem. Ind. (London) nr. 36, 9 sept. 1967, p. 1 517–1 518.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Criteriile de conducere optimă a fabricării formalinei. În urma studierii caracteristicilor procesului de transformare a metanolului în aldehidă formică cu catalizator de argint pe piatră ponce s-a constatat că randamentul maxim se obține cînd se utilizează un catalizator proaspăt cu care s-a lucrat mai puțin de 1 000 ore. Cu catalizator mai vechi temperatura trebuie ridicată peste limita admisă în reactor. Obținerea randamentului maxim se controlează prin analiza gazelor evacuate și a amestecului de alcool-aer.
În cazul obținerii formalinei lipsite de metanol, cea mai bună eficiență economică se obține la temperaturi de reacție mai scăzute care permit să se realizeze productivitatea și calitatea prescrisă a produsului.

Sighin, E. K. și Serban, G. T., Him. Promișl., **43**, nr. 7, iul. 1967, p. 14–20.

Hidrogenarea selectivă a aldehidei crotonice la aldehidă butirică. Pe catalizatori de oxid de cupru pe diatomită, cu compoziția 64% CuO și 36% SiO_2 se hidrogenează aldehidă crotonică la 100–180°C, viteza volumară fiind de 0,2–2,2 h^{-1} și raporturile hidrogen-aldehidă de 0,4–10. Selectivitatea $S\left(\frac{\text{aldehidă butirică}}{\text{aldehidă butirică + butanol}}\cdot 100\right)$ se exprimă printr-o ecuație empirică:

$$S = 190{,}2 + 40\ V - 0{,}73\ T - 46/x$$

în care V este viteza volumară h^{-1}; T—temperatura și x—raportul aldehidă/hidrogen la condițiile optime tehnologice la temperatura 150°C, viteză volumară 1–1,5 h^{-1} și raport aldehidă/hidrogen stoichiometric, se obțin conversii de 72–75%, cu randament de 90,4% în aldehidă butirică și 9,4% butanol.

Razumovski, S. D., Levciuk, V. S. și Rudovskaia, E. B., Kinetica i Kataliz, **8**, nr. 3, mai-iun. 1967, p. 572–577.

Aspecte și caracteristici ale procedeului « Montecatini Edison » pentru obținerea acrilonitrilului din propenă. După indicarea metodelor de obținere a acrilonitrilului din propenă, amoniac și oxigen, este descris procedeul elaborat de « Montecatini-Edison », bazat pe aceleași materii prime, care folosește un nou tip de catalizatori pe suport de silice. Reacția se produce la temperatura de 420–460°C, la o presiune internă de 2 ata și la o durată de contact de 2–8 s.
Procedeul, pus la punct pe scară de laborator, în pilot și pe instalație semiindustrială, va fi realizat în curînd într-o instalație cu capacitatea de 40 000 t/an.

Cevidalli, G., Nenz, A. și Caporali, G., Chim. Ind. (Milano), **49**, nr. 8, august 1967, p. 809–813.

Proiectarea unei instalații de furfurol. Se prezintă datele necesare proiectării unui reactor în care este convertit furfurolul, în prezența sodei caustice, în alcool furfurilic și sarea de sodiu a acidului furoic, printr-o reacție de tip Cannizzaro. A fost determinată o ecuație cinetică de ordinul trei care permite proiectarea reactorului. S-a găsit o bună corelare cu datele experimentale, pentru domeniul de concentrații și temperaturi adaptate realizării unui proces la scară industrială.

Klaveren, N. van și Heertjes, P., Chem. Process Eng., **48**, nr. 7, iul. 1967, p. 49–55.

Carboximetilarea celulozei alcaline în curent de gaze fierbinți. Prin studierea condițiilor de carboximetilare a celulozei alcaline în curent de gaze fierbinți s-a constatat că prin combinarea carboxilării cu procesul de uscare a amestecului de reacție se poate mări indicele de utilizare al monocloroacetatului de sodiu și viteza de reacție. De asemenea se poate reduce degradarea celulozei alcaline favorizîndu-se în acest mod obținerea unei carboximetilceluloze cu viscozitate mai mare. Pentru obținerea unei carboximetilceluloze cu un grad de substituire relativ redus se poate utiliza o leșie alcalină folosită la mercerizare, avînd o concentrație scăzută (135–140g/l). În acest mod se exclude necesitatea neutralizării excesului de odă caustică.

Timohin, I. M., Dalabaev, U. D., Malinina, A. I. și Podlegaev, I. P., Him. Promișl., **43**, nr. 7, iul. 1967, p. 24–26.

PETROCHIMIE

Metoda de calcul a randamentelor și compoziției acizilor la oxidarea parafinelor normale. Metoda permite ca prin calcul să se aleagă compoziția optimă a materiei prime pentru oxidare în funcție de fracțiunile care trebuie obținute și de compoziția lor. Astfel randamentul de fracțiuni de acizi C_{10}–C_{16} este maxim dacă se supun oxidării hidrocarburi C_{17}–C_{19}. Alegerea justă a compoziției materiei prime permite să se obțină o compoziție și proprietăți fizico-chimice necesare ale produsului finit. În cazul oxidării unor hidrocarburi C_nH_{2n+2}, principalii componenți ai amestecului vor fi C_{n-6}, C_{n-5} și C_{n-4}. Conținutul de acizi cu masa moleculară ridicată va fi mai mare în cazul oxidării unor parafine cu masă moleculară mare.

Razumovskii, S. D., Him. Promișl., **43**, nr. 7, iul. 1967, p. 11–15.

Un nou procedeu de recuperare a butadienei folosind dimetilacetamida ca dizolvant. Se descrie un nou procedeu, aplicat industrial, pentru recuperarea butadienei din instalațiile de obținere a olefinelor. Separarea butadienei se realizează prin extracția fracțiunii C_4 cu ajutorul dimetilacetamidei, care apoi se recuperează prin distilare fracționată.
Procedeul descris asigură un grad de recuperare al butadinei de 99% obținîndu-se un produs cu o puritate de minimum 99,6%. Pierderile de dizolvant sînt de 1,6 t pentru 1 000 t butadienă, iar consumul de abur de 5 t/t de butadienă. Pentru o instalație cu o capacitate de producție de 16 000 t/an butadienă, investiția pentru o astfel de instalație este estimată la 1,7 mil. dolari, față de 2,6 mil. dolari în cazul procedeului de extracție cu furfurol sau față de 2,1 mil. dolari.

Coogler, W. W., Chem. Eng., **74**, nr. 16, iul. 1967, p. 70–72.

Studierea procesului de piroliză prin contact termic a unei materii prime petroliere într-un reactor cu flux ascendent de agent termic pulverulent. La temperatură de 825°C, randamentul maxim de produse obținute a fost următorul: 71,2—73,0 gaze (C_1—C_4 inclusiv), din care 32,5—35,1 etilenă, 6,3—9,1 propenă, 1,5—3,1 butene, 2,4—3,4% masice divinil și 11,0—15% masice ulei ușor. La 800°C, la o încărcătură de 2,2—3,4 kg/cm².h, randamentul maxim de hidrocarburi nesaturate C_2—C_4 a fost de 49,6—49,9% masice, din care 26,0—29,2% etilenă, 12,3—13,6% propenă, 4,3—5,4 butene și 4,0—4,6% divinil, toate raportate la masa materiei prime. Randamentele maxime de butene și divinil (10—11% masice) au fost obținute la temperaturi de 750—775°C. Randamentul de fracțiune lichidă a scăzut de la 36,5 la 11%masice de la 700 la 825°C, respectiv concentrația de hidrocarburi aromatice crescînd pînă la 75—76% masice.

Tmenov, D. N., Aliev, V. S. și Mamedov, H. T., Him. Tehnol. Topliv i Masel, **12**, nr. 7, iul. 1967, p. 7—10.

COLORANȚI

Coloranți antrachinonici. III. Nitrarea acidului toluilbenzoic și ciclizarea aminoacizilor corespunzători la aminoderivați ai 2-metilantrachinonei. Nitrarea acidului 2-*p*-toluilbenzoic în acid sulfuric concentrat cu amestec acid azotic 65%, acid sulfuric, la 5—10°C este rapidă și dă randament de peste 85% în acid 2-(4-metil-3-nitrobenzoil)-benzoic. Nitrarea ulterioară duce la un amestec de mono-, di- și trinitroacizi, din care doar primul și ultimii pot fi separați cromatografic. Dinitroacizii au fost reduși la aminoacizi și ciclizați cu acid acetic. Se identifică derivați de 2-metilantrachinonei, corespunzînd acizilor 2-(4-metil-3,5-dinitrobenzoil-, 2-(4-metil-3-nitrobenzoil)4-4-nitro- și 2-(4-metil-3-nitrobenzoil)-5-nitrobenzoici.

Arient, J., Slosar, J., Sterba, V. și Obruba, K., J. Chem. Soc., C, nr. 14, iul. 1967, p. 1 329—1 331.

O relație între culoarea și structura coloranților nitro simpli. Lungimea ondulațiilor spectrelor nitroderivaților care conțin una sau două grupe donoare de electroni a fost corelată cu benzile 260 sau 297-mμ ale nitrobenzenului. Schimbarea survenită prin introducerea a două grupe donoare de electroni în nitrobenzen este asemănătoare cu aceea rezultată din monosubstituiri analoge. Spectrele izomerilor nitrobenzenului substituit în poziția orto și meta sînt similare, în timp ce spectrul izomerului para este diferit.
Din examinarea spectrelor a o serie de produse izomere donor nitrobenzensubstituite, ca de exemplu nitrofenoli, nitroanisoli și nitro-N-metilamine rezultă asemănarea strînsă cu spectru corespunzător nitroanilinei.
Lungimea ondulațiilor benzilor de absorbție sînt corelate cu benzile de transfer de sarcină ale fiecărui produs în parte.

Corbett, F. J., J. Soc. Dyers Colourists, **83**, nr. 7, iul. 1967, p. 273—276.

MEDICAMENTE

Studii asupra antibioticelor peptidice. X. Sintezele ciclosemigramicidinei S și a gramicidinei S. Se descrie izolarea ciclosemigramicidinei S și a gramicidinei S din amestecul de reacție pentru ciclizarea esterului de pentapeptidă activ, precum și prepararea și proprietățile antibacteriene ale clorhidraților de ciclosemigramicină S și decapeptidei ciclice.

Waki, M. și Izumiya, N., Bull. Chim. Soc. Japan, **40**, nr. 7, iul. 1967, p. 1 687—1 692.

Reacția penicilinei cu celulele componente ale ficatului de șobolan

Smolmikova, N. M., Antibiotiki, **12**, nr. 7, iul. 1967, p. 582—586.

Omogenitatea chimică a Polimixinei M.

Rozenfeld, G. S. și Gromova, G. L., Antibiotiki, **12**, nr. 7, ul. 1967, p. 549—554.

Sinteza substanțelor spasmolitic-active. 22. Sinteza unor noi esteri dialchilaminoetanolici ai acidului benzilic cu doi alchili diferiți. Alchilhalogenuri primare și secundare dau cu alchilaminoetanol β-dialchilaminoetanoli care, cu clorură de tionil trec în clorhidrații dialchilaminoetilclorurii; bazele libere sînt esterificate cu acid benzilic în izopropanol. Se descriu 30 esteri astfel obținuți dintre care unii (conținînd. metil sau etil și octil) ca substituenți ai grupei aminice, posedă o înaltă activitate spasmolitică fără efecte secundare.

Klosa, J., J. Prakt. Chem., [4], **35**, nr. 5—6, iun. 1967, p. 313—318.

Despre 9 β, 10 α-steroide. Transformarea 11-ceto-9 β, 10α-steroidelor în compuși 10 α. Sinteza 10 α-cortizonului, 11-oxo-10α-progesteronei, 10 α-adrenosteronei și a compușilor analogi 11-hidroxi. Izomerizarea 11-ceto-9 β, 10 α-(retro)-, steroidelor în mediu acid sau bazic duce la formarea unor izomeri 11-ceto-10 α, mult mai stabili din punct de vedere termodinamic și care nu au fost descriși pînă acum în literatură. Epimerizarea la C-9 constituie o nouă cale pentru sinteza steroidelor 10α. Reducerea 11-ceto-10α-steroidelor cu hidruri metalice complexe și cu litiu în amoniac lichid duce la formarea compușilor 11β- și 11α-hidroxi-10α corespunzători.

Saucy, G., Müller, M. și Fürst, A., Helv. Chim. Acta, **50**, nr. 5, iul. 1967, p. 1 394—1 405.

Adrenocorticotropine. XXXVII. Sinteza α 1—17NH_2—lizinei—ACTH și proprietățile sale biologice

Chung, D. și Choh Hao Li, J. Am. Chem. Soc., **89**, nr. 16, 2 aug. 1967, p. 4 208—4 213.

Complecși de hidroxid de fier (III) macromoleculari

Müller, A., Arzneimittel — Forsch., **17**, nr. 8, 1967, p. 921—931.

SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

Sinteza și proprietățile unor ditiosemicarbazone. A fost sintetizată o serie de noi compuși prin reacția dintre diizotiocianat de etilenă și hidrat de hidrazină, urmată de reacția dintre ditiosemicarbazida de etilenă rezultată cu aldehide aromatice sau alifatice.
Natura acestor noi ditiosemicarbazone a fost stabilită cu ajutorul spectrelor IR, a unor produse de reacție de ciclizare și din formarea unor complecși de cupru.
Compușii descriși au fost cercetați și asupra activității antifungică față de *chaetomium globosum*. Unii din ei s-au dovedit eficace numai în forma complecșilor de cupru.

Wiles, D. M., Gingras, B. A. și Suprunchuk, T., Cand. J. Chem., **45**, nr. 15, 1 aug. 1967, p. 1 735—1 743.

O metodă comodă pentru prepararea amidelor și esterilor acizilor di-*n*-alchilfosfinici.

Silver, H. B., J. Chem. Soc., C, nr. 14, iul. 1967, p. 1 326—1 327.

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Teoria privind efectul cumulat la flotarea sulfurilor minerale. Se prezintă stadiul actual al cercetărilor privind aderența alchilxantaților pe suprafața sulfurilor minerale, în mod special galena.
Fixarea xantaților pe suprafața mineralului are loc prin adsorbție de schimb și hidrofobizare prin coadsorbția dixantogenului care se formează prin oxidarea în pulpă a xantaților.
În continuare se discută detailat importanța oxigenului în aceste procese.

Wottgen, E., Tenside, **4**, nr. 8, aug. 1967, p. 248—252.

Sulfatul de eteralchil, un agent activ de suprafață ideal. Se prezintă detailat modul de fabricare a sulfatului de eteralchil care comportă ca operații principale: oxietilarea, sulfatarea și neutralizarea. În continuare se descriu caracteristicile tehnice de aplicare, conținutul de spumă, tensiunea superficială, *p*H-ul, culoarea, solubilitatea, viscozitatea, acțiunea asupra pielei, biodegradabilitatea. În final se dau indicații asupra metodei de analiză a produsului.

Gohlke, J. F. și Bergerhausen, H., Seifen-Öle-Fette-Wachs, **93**, iul. 1967, p. 519—528.

Determinarea continuă a variației tensiunii superficiale în timp la soluțiile de agenți activi de suprafață

Neumann, A. W. și Tanner, W., Tenside, **4**, nr. 7, iul. 1967, p. 220–225.

Studiu termoanalitic și termogravimetric al diferitelor tipuri de săpunuri din punct de vedere a termostabilității

Bela, L., Seifen-Öle-Fette-Wache, **93**, nr. 16, aug. 1967, p. 547–551.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Polimerizarea unor epoxizi de către difenilzinc, *terț*-butoxid de fenil-zinc și *terț*-butoxid de zinc. Etilenoxidul este polimerizat de către difenilzinc la polimeri cu mase moleculare pînă la 3.10^6. Utilizarea drept catalizatori a *terț*-butoxidului de fenilzinc duce la o reacție mai rapidă, cu distribuție mai largă de mase moleculare, masa medie crescînd cu conversia monomerului. *Terț*-butoxidul de zinc, insolubil, este și mai activ și duce la formarea de polietilenoxid cu mase moleculare pînă la 9.10^6. În timp ce ciclohexanul și benzenul nu afectează polimerizarea, alcoolul terț-butilic reduce viteza și dă produse de masă moleculară joasă. Propilen-oxidul este polimerizat lent de către terț-butoxidul de zinc.

Malcom Bruce, J. și Rabagliati, F. M., Polymer, **8**, nr. 7, iul. 1967, p. 361–367.

Despre influența mediului de solubilizare asupra polimerizării stereospecifice a butadienelor

Vernovič, B., Zachoval, J., Maronšák, V., Nechleba, J și Kálal, J., Collection Czechoslov. Chem. Commun., **32**, nr. 7, iul. 1967, p. 2 557–2 564.

Noi polimeri înalți prin poliadiție de piperazină sau 2-metilpiperazină la diesteri acrilici sau divinilsulfone

Danusso, F., Ferruți, P. și Ferroni, G., Chim. Ind. (Milano), **49**, nr. 8, aug. 1967, p. 826–830.

Un polimer azidic fotosensibil. Cercetări recente au dus la descoperirea fenomenului de descompunere sub acțiunea luminii, a polimerilor conținînd grupări azidice, cu posibilități de utilizare a acestor produse ca materiale fotografice a fost preparat un nou polimer pornind de la formil-1-naftilazidă care conține o grupă azidă și o grupă formil legate de nucleul naftalinei și acetatul alcoolului polivinilic.
1-Naftilazida rezultă, cu un randament de 85%, prin diazotarea α-naftilaminei, urmată de tratarea cu azidă de sodiu. Formil-1-naftilazida se obține prin tratarea 1-naftilazidei cu N-metilformanilidă. Probele efectuate cu noul polimer au dovedit posibilități de utilizare în industria poligrafică.

Kyoichi, S. Takahiro, T., Tsuguo, Y., Shoji, W. și Hiroschi, K., Chem. Ind., (London), nr. 33, aug. 1967, p. 1 362–1 363.

Inducerea prin radiație a polimerizării ionice. Se studiază cinetica și mecanismul polimerizării ionice a stirenului inițiată de către radiații. Se descrie o metodă generală pentru calculul constantei de viteză în reacția de propagare, prin măsurători de viteze de polimerizare (dilatometric) și de conductibilitate electrică.

Ueno, K. Williams, F., Hayashi, K. și Okamura, S., Trans. Faraday Soc., **63**, nr. 6, iun. 1967, p. 1 478–1 488, 1 488–1 500 și 1 501–1 511.

Polimerizare ionică fotosensibilizată. Radiațiile ultraviolete accelerează polimerizarea *N*-vinilcarbazolului în nitrobenzen în prezența tetracloroauratului de sodiu ($NaAuCl_4 . 2H_2O$) ca sensibilizator, a cărui acțiune este atribuită formării de aur în stări mai reduse de oxidare. În mod asemănător este accelerată polimerizarea β-propiolactonei. În absența sensibilizatorului, polimerizarea spontană la întuneric a *N*-vinilcarbazolului este sub 1%; la iradiere, viteza și masele moleculare obținute sînt mai reduse ca în cazul prezenței $NaAuCl_4$.

Tazuke, S., Asai, M., Keda, S. și Okamura, S., J. Polymer Sci., **B**, 5, nr. 6, iun. 1967, p. 453–458.

Studiul spectroscopic al copolimerilor-clorura de vinil-clorura de viniliden. Se aplică marcarea izotopică cu deuteriu pentru studiul microstructurii copolimerilor-clorura de vinil — clorura de viniliden cu ajutorul spectroscopiei în I R și a rezonanței magnetice nucleare.

Enamoto, S., și Satoh, S. Kolloid Z. & Z. Polym., **219**, nr. 1, iul. 1967, p. 12–20.

Anioniți pe bază de copolimeri ai 2-vinilpiridinei cu 2,5-divinilpiridină

Galiț kaia, N. B., Paș kov, A. B. și Liustgarten, E. I., Plast. Massî, nr. 7, iul. 1967, p. 13–16.

CHIMIE ANALITICĂ

Spectrometria de masă în probleme structurale și stereochimice. CXVII. α, β-Epoxicetone alifatice

Reusch, W. și Djerassi, C., Tetrahedron, **23**, nr. 7, iul. 1967, p. 2 893–2 910.

Determinarea prin cromatografie de gaze a reziduurilor de pesticide organofosforice. S-a studiat efectul diferitelor săruri de acoperire, metale și gaze transportoare, concomitent cu îmbunătățirea detectorului termoionic Giuffida pentru determinarea reziduurilor de pesticide ce conțin fosfor. Sensibilitatea maximă pentru fosfor s-a obținut atunci cînd s-a utilizat clorura de potasiu la acoperire. Folosirea heliului ca gaz transportor în locul azotului a mărit de asemenea sensibilitatea de opt ori.
Metoda permite dozarea pesticidelor organofosforice în prezența pesticidelor clorurate, interferența acestora din urmă fiind practic nulă atunci cînd se utilizează detectorul termoionic de KCl în locul detectorului cu captură de electroni.

Ford, H. J. și Beroza, M., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **50**, nr. 3, iun. 1967, p. 601–604.

Analiza calitativă și cantitativă a izopropildifenilului tehnic. Componentele prezente în izopropildifenilului tehnic au fost identificate cromatografic, pe baza spectrelor moleculare obținute pe un strat subțire de oxid de aluminiu. S-au identificat: difenilul, 2,3- și 4-izopropildifenilii, 3-*n*-propildifenilul. Lucrînd în intervalul de temperatură 115–170°C, la un gradient de temperatură de 6,5°C/min, durata unei determinări calitative este de 10 min. Determinarea cantitativă s-a făcut prin metoda etalonului intern (*o*-terfenil), precizia rezultatelor fiind satisfăcătoare și comparabilă cu cea a altor metode.

Onuška, F. și Janák, J., Chem. Prûmysl, **17** (42), nr. 7, iul. 1967, p. 375–377.

Metodă îmbunătățită pentru determinarea carbarylului (Sevin) din produsele industriale prin absorbție în IR. Se descrie metoda de determinare a carbarilului (Sevin) prin măsurarea benzilor de absorbție în IR la 5,75 μ și 8,94 μ după o prealabilă extracție cu cloroform. Metoda s-a studiat pe produse comerciale ce conțin 5% Sevin sub formă de praf, 50% Sevin ca praf, 50% Sevin ca pudră umectabilă și 85% Sevin ca pudră pulverizabilă.
Precizia obținută a permis recomandarea acesteia ca metodă oficială.

Kovacs, F. M., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **50**, nr. 3, iun. 1967, p. 566–568.

Determinarea acidului sorbic cu clorit de sodiu. Acidul sorbic ca atare sau extras din probe de alimente cu dizolvanți sau antrenare cu abur este dozat cu clorit de sodiu în acid clorhidric. Se formează clor care se adiționează rapid (30–90 s.) la dublele legături; se determină excesul de reactiv.

Spacu, P. și Dumitrescu, H., Talanta, **14**, nr. 8, aug. 1967, p. 981–983.

Titrarea cu o soluție titrată de diazoderivați aromatici în analiza organică

Matrka, M. și Spčvák, A., Chem. Listy, **61**, nr. 7, iul. 1967, p. 883–896.

INFORMAȚII ECONOMICE

În Canada se construiește la Belledune Point, o fabrică de îngrășăminte complexe de tip fosfat diamoniacal, inclusiv instalație de măcinare a rocii fosfatice de capacitate 80 t/oră. Fabrica de acid fosforic cu o capacitate de 500 t pe zi P_2O_5 ca acid de 30% cu un sistem de clarificare — concentrare la 40% P_2O_5, va intra în funcțiune încă în 1967.

★

Producția Statelor Unite de pesticide a fost în 1966 de circa 224 mii kg cu 16% mai mult decît în 1965. Din acestea s-au vîndut 185 mii kg evaluate la 587 mil. dolari, față de 168 mii kg în 1965 care au reprezentat 497 mil. dolari.
Producția de pesticide și produse anexe a atins în 1966 171 mii kg cu 14% mai mult decît în 1965, iar cea de DDT a fost de 31 mii kg practic egală cu a anului precedent.
Cantitatea de pesticide aciclice și produse înrudite a atins în 1966 peste 48 mii kg ceea ce a reprezentat o creștere de 22% față de 1965.
Pentru anul în curs sînt prevăzute creșteri importante de pesticide din toate clasele.
În Bulgaria se va construi în colaborare cu firma Japoneză Nissan Chem. Ind. o fabrică ce va produce melamină pornind de la uree, după procedeul Nissan.

★

Industria de îngrășăminte cu azot a Ungariei a înregistrat o dezvoltare largă în ultimii trei ani, deși producția de sulfat de amoniu deșeu de la cocserii a scăzut de la 5 600 t N în 1961 la 1 600 t N în 1966.

ritm, pentru 1967 fiind prevăzută intrarea în funcțiune a primei fabrici de uree ca îngrășămînt la capacitatea de 100 000 t anual.

★

De curînd s-a semnat un acord între firma engleză Humphrey Glasgow și firma norvegiană Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab privind construirea în comun de uzine de îngrășăminte complexe tip nitrofosfați după un procedeu nou pus la punct de firma din Oslo. Procedeul folosește ca materii prime roca fosfatică, acid azotic, amoniac și clorură de potasiu și realizează următoarele sorturi de bază: 17-17-17, 23-23-0, 22-11-11, 13-20-20 și 13-13-26 cu 80—85% din P_2O_5 solubil în apă. Partea originală și cea mai importantă a procedeului o constituie perlarea produsului, cu însușiri fizico-chimice bune. În prezent în Norvegia se produc anual 600 000 t îngrășăminte complexe după procedeul Hydro. Cea mai mare fabrică cu o capacitate de 1 500 t pe zi în curs de construcție la Heroya — Norvegia va intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1967.

★

Aprovizionarea cu îngrășăminte în anul 1966—67 a fost în statele Unite de 15 544 000 t substanță activă cu 15% mai mult decît în anul precedent și de aproximativ două ori mai mult decît cantitatea consumată în 1959—1960, repartizat astfel: 6 406 000 t N marcînd o creștere de 15%, 4 991 000 t P_2O_5 cu 14% mai mult și 4 147 000 t K_2O cu 18% mai mult decît în anul 1965—1966.

PRODUCȚIA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT A UNGARIEI
(mii t N)

	1964	1965	1966
Sulfat de amoniu	2,8	2,0	1,6
Azotat de amoniu	89,2	146,0	165,6
Total	92,0	148,0	167,2

Producția de azotat de amoniu în 1966 s-a dublat față de anul 1963. Se apreciază că fabricarea îngrășămintelor cu azot va crește și în anii următori în același

AZOTUL (N)

Producția. În anul 1966—67 s-au produs 11,7 mil. t amoniac anhidru cu 24% mai mult decît în anul precedent. Producția în decembrie 1966 a fost cu 1 000 000 t mai mare decît consumul total de îngrășăminte folosite anual pînă în 1948. Un procentaj mare din acesta este consumat în industrie. Amoniacul anhidru pentru aplicare directă și la fabricarea îngrășămintelor mixte a fost cu 28% mai mult decît în anul precedent, iar stocul de soluție cu azot cu 10%. Soluțiile de azotat de amoniu pentru folosire directă au crescut cu 33%, iar cele cu azot ce nu conțin amoniac cu 17%.
Cantitatea de azotat de amoniu și nitrocalcar a crescut cu 3%, ureea solidă cu 22%. Celelalte substanțe solide cu azot ca de exemplu fosfații de amoniu, au crescut cu 30%, acestea devenind surse importante de substanțe cu azot datorită folosirii lor în cantități sporite la obținerea îngrășămintelor amestecate în granule.
Pentru amoniacul anhidru capacitatea de producție la 1 ianuarie 1967 a fost estimată la 13 385 000 t NH_3 cu 2 362 000 t mai mult decît în 1966 și se așteaptă să ajungă la 17 020 000 t în 1968 și 18 869 000 t în 1969 așa cum rezultă din tabela 1 prin modernizarea instalațiilor existente și construirea de noi unități.
Capacitatea de producție pentru uree este estimată la 2,5 mil. t de material urmînd ca pînă în 1959 să mai crească cu încă 1,5 mil. t. Pentru azotat de amoniu capacitatea este de 6 mil. t repartizată în părți egale sub formă solidă și lichidă. În ceea ce privește sulfatul de amoniu, capacitatea de producție indică posibilitatea fabricării a 3 mil. t. iar pentru soluții cu azot 1,7 mil. t ca N 100%.

FOSFORUL (P_2O_5)

Superfosfatul normal și îmbogățit a înregistrat o scădere de 2% ca urmare a tendinței tot mai accentuate pentru îngrășăminte din ce în ce mai concentrate.
Cantitatea de superfosfat concentrat a crescut cu 18% față de 1965—1966. Importul a fost același în schimb exportul a crescut cu circa 25%. Fosfații de amoniu au înregistrat cea mai mare creștere și anume 42%. Importul în exclusivitate din Canada a fost același în timp ce exportul a crescut cu 86%.
Acidul fosforic de cale umedă utilizat pentru îngrășăminte a fost aproximativ de 3 466 000 t P_2O_5. Nu sînt date privind proporția folosită la obținerea superfosfatului, fosfaților de amoniu, îngrășăminte mixte solide, aplicare directă și acid superfosforic. Cert este că la ora actuală acesta din urmă depinde tot mai puțin de acidul fosforic electrotermic.

Tabela 1

CAPACITATEA DE PRODUCȚIE A NH_3 ANHIDRU

	Unit. măsură	Capacitatea de producție				
		1965	1966	1967	1968	1969
Fabrici	număr	84	89	98	107	112
Capacitatea la 1 ian.	mii t	8.776	11.059	13.385	17.020	18.869
Capacitatea ce va intra în funcțiune	mii t	2.283	2.326	3.635	1.84	—

Tabela 2

CONSUMUL DE DIFERITE TIPURI DE FOSFAȚI DE AMONIU ÎN STATELE UNITE ANUAL

Tipul	1957-58	1959-60	1961-62	1963-64	1964-65
11-48-0	83.066	116.383	138.669	162.594	159.653
13-39-0	45.476	51.186	39.604	21.123	14.074
16-20-0	295.015	378.335	463.551	515.922	494.214
27-14-0	17.683	24.778	37.666	33.775	21.611
21-53-0	27.413	30.881	39.068	32.007	29.985
16-48-0	19.571	53.959	151.455	188.667	145.890
18-46-0	—	20.388	81.253	338.571	504.481
23-23-0	—	12.910	19.079	18.276	21.443
24-20-0	8.062	13.822	20.319	16.149	12.418
30-10-0	11.259	13.601	35.599	68 .745	61.377
18-36-0	—	11.875	10.625	—	—
29-14-0	—	—	—	32.587	55.519
11-37-0	—	—	—	10.766	15.277
11-37-0	—	—	—	10.766	15.277
Total	497.545	728.118	1.036.888	1.439.182	1.535.942
N conținut	78.227	117.973	173.660	249.486	268.853
P_2O_5 conținut	144.747	217.977	326.608	480.316	528.949

Cantitatea de fosfaţi de amoniu de diferite tipuri, utilizaţi direct a însumat 1 535 942 t P_2O_5 în anul 1964–65. Creşteri însemnate, aşa cum rezultă din tabela 2, au înregistrat sorturile 18-46-0, 23-23-0, 29-14-0 şi 11-37-0.

Prin fosfaţi de amoniu se înţelege fosfatul mono şi diamoniacal, amestecurile acestora, ori combinări cu azotat de amoniu şi/ori sulfat de amoniu, polifosfaţii de amoniu uree-fosfaţi de amoniu.

Pentru superfosfatul normal capacitatea de producţie curentă este estimată la 2 382 000 t P_2O_5 reprezentînd o scădere de 25% faţă de anul 1959. Producţia calendaristică realizată în 1965 a fost de numai 43% din cea estimată.

Capacitatea estimată pentru superfosfatul concentrat este de 2 322 000 t P_2O_5 reprezentînd o creştere de 117% faţă de 1959, iar pentru fosfaţii de amoniu de circa 3 192 000 t P_2O_5 mai mult decît dublu faţă de începutul anului 1965. Pentru anul 1968 sînt deja anunţate a intra în funcţiune o serie de noi unităţi, cu o capacitate proiectată de 193 000 t P_2O_5.

Capacitatea curentă de producţie pentru acidul fosforic de cale umedă a crescut de la 1 348 000 t P_2O_5 la 5 947 000 t P_2O_5, la 1 ian. 1967 reprezentînd o creştere de 341%. Se apreciază că în 1969 se vor mai produce încă 556 000 t P_2O_5.

(POTASIUL (K_2O)

Aprovizionarea cu potasiu în 1966–67 a fost de 4 147 000 t K_2O cu 18% mai mult decît în anul precedent, din care clorura de potasiu a reprezentat 2 856 000 t K_2O, cu 10% mai mult decît în 1965–66.

Capacitatea de producţie: În Statele Unite capacitatea de producţie estimată la 1 ianuarie 1967 este de 4 345 000 t K_2O. Creşterea cu 745 000 t faţă de 1966 se datoreşte în mare măsură ecstinderii capacităţilor existente. Majoritatea importului de îngrăşăminte al Statelor Unite se face din Canada de unde în anul 1965–66 s-au adus 2,8 mil. t.

Importul de clorură de potasiu din această ţară de exemplu a reprezentat 32% din totalul consumat, iar cel de uree mai mult de jumătate din cantitatea totală importată.

Exportul de rocă fosfatică al Statelor Unite a fost în 1965–66 de 8 288 754 t din care circa 78% în Canada, Japonia şi Europa de Vest.

(Comercial Fertilizer, mai 1967)

★

Într-o declaraţie comună privind cercetările efectuate în colaborare de firma elveţiană Nestlé Alimentana şi firma americană Essa Research s-a arătat că s-au produs proteine, plecînd de la petrol, într-o instalaţie pilot care a funcţionat 700 ore consecutiv şi că în prezent se află în construcţie în Statele Unite o instalaţie pilot cu o capacitate mai mare.

Exploatarea pilotului a permis obţinerea de cantităţi suficiente de proteine, necesare cercetărilor privind valoarea nutritivă şi toxicităţii acestora. Deşi cercetările s-ar putea să mai dureze şi 10 ani, produsul comercializat sub numele de proteine monocelulare S.P.C. pot concura cu laptele praf.

★

Guvernul japonez a decis alocarea unui credit de 4 mil. dolari pentru cercetări privind eliminarea sulfului din huilele utilizate la centralele termice. În acest scop s-au constituit două companii importante din care una Mitsubishi-Chubu a anunţat că a pus la punct deja un procedeu de purificare.

Acesta constă în folosirea bioxidului de mangan pudră la tratarea gazelor care conţin 0,1% SO_2, cu o eficacitate de 90%. Costul purificării se ridică la 1,1 dolari per tona de huilă, însă în acelaşi timp rezulta şi sulfat de amoniu ce se poate valorifica. Astfel într-o uzină electrică de putere 750 MW rezultă zilnic 402 t sulfat de amoniu.

A doua Societate Hitachi-Tokija Elect studiază un alt procedeu bazat pe utilizarea carbonului activ. Se apreciază că şi această cale va fi tot aşa de economică ca şi prima.

★

În Franţa, Uzinele Melle au dat de curînd în funcţiune o instalaţie industrială de obţinere a butilaminei plecînd de la butiraldehida, pe baza unui procedeu cercetat de aceeaşi firmă. În afară de butilamine, în aceeaşi instalaţie se pot fabrica izobutilamine, metilbutilamină şi amino-2-butan.

★

În curînd va fi dată în exploatare o nouă mină de sare geamănă la Bernburg districtul Halle în R.D.G. Gradul înalt de automatizare face din această exploatare cea mai modernă din lume.

Miile de tone de sare produse aici zilnic vor servi ca materie primă la obţinerea clorului în fabricile chimice ale R.D.G.

★

În Republica Populară Chineză, a intrat în funcţiune la Anfu o fabrică de uree ce va produce anual 150 000 t. Construirea acestei instalaţii de către firma olandeză Continental Engineering s-a realizat într-un timp record şi anume 7 luni. Aceeaşi firmă a semnat un contract cu Uniunea Sovietică pentru realizarea a două fabrici de caprolactamă.

★

Pentru a satisface necesarul mereu crescînd de produse stingătoare de incendiu firma I.C.S. a dat de curînd în funcţiune la Runcorn–Anglia, o instalaţie ce produce bromclordifluor-metan (B.C.F.), un gaz lichefiat cu accentuate proprietăţi antiincendiare. Societatea a început fabricarea acestui produs cu puţin înainte de 1960. Noua fabrică dată în exploatare are o capacitate care să satisfacă atît necesarul intern mereu crescînd cît şi exportul către o serie de ţări din Europa.

B.C.F. este eficace în mod special contra focului electric şi chimic oprind imediat flăcările.

Produsul nu este toxic şi nici corosiv indiferent de timpul de depozitare. Se foloseşte atît la extinctoarele de mînă sub formă de aerosoli, cît şi în instalaţiile automate de protecţie contra incendiilor.

★

La Combinatul Chimic Idol din Novi Sad a intrat în funcţiune o instalaţie ce va produce 10 000 t/an formalină. Această uzină a fost construită cu material livrat din Europa de Vest şi Polonia. Producţia sa va satisface necesarul intern suprimîndu-se importul. Formaldehida va servi la obţinerea răşinilor carbamidice iar o parte va fi exportată.

★

De curînd a fost construită în Franţa o conductă de 140 km lungime destinată transportului etilenei de la complexul de producţie Lavera-Berre pînă la uzina Saint-Aubana a firmei Péchiney-Saint Gobain. Debitul său va fi de circa 110 000 t/an. Etilena va fi produsă în cele două instalaţii de capacitate 165 000 t/an şi 130 000 t/an ce vor intra în producţie pînă la sfîrşitul anului 1967.

★

În 1968 va fi dată în exploatare o fabrică ce va produce izopren (60 000 t/an) la Port-Neches (Texas), după procedeul Schell care consta în dehidrogenarea catalitică a isoamilenei. Aceasta din urmă va fi furnizată de rafinăriile de la Port Arthur. Aceeaşi firmă Goodrich Gulf Chem. construieşte la Orange (Texas) o uzină de poliizopren (60 000 t/an) care va intra în funcţiune în 1969. Aceasta va folosi izoprenul fabricat la Port-Neches. Procedeul de polimerizare ce urmează a fi utilizat este identic cu polimerizarea butadienei cu un catalizator tip Ziegler pe bază de cobalt, fără a fi sigur că se va folosi acelaşi catalizator. Firma amintită construieşte de asemenea la Orange o fabrică de cauciuc sintetic pe bază de cispolibutadiena de capacitate 60 000 t/an. Acest cauciuc a cărui producţie a început în 1961, a devenit în momentul de faţă prin cantitatea consumată de Statele Unite, pe al doilea loc după tipul stirenbutadienă. Consumul actual a atins 169 000 t/an şi va depăşi în următorii trei 200 000 t/an.

★

În Republica Federală a Germaniei la Murkreich a început construirea, de către firma franceză Tolas, a unei fabrici ce va produce compuşi organici fluoruraţi ca agenţi frigorifici. Capacitatea proiectată este de 6000 t/an şi va costa 3 mil. dolari. Se va aplica procedeul Kuhlmann în fază lichidă sub presiune.

★

După un raport publicat la Moscova, în 1966 a intrat în funcţiune un nou combinat de îngrăşăminte cu o capacitate de producţie de 3,4 mil. t. În 1965 uzinele existente au produs 7,1 mil. t. De asemenea s-a anunţat că în acelaşi an au fost date în exploatare fabrici de materiale plastice şi răşini sintetice reprezentînd o producţie de 144 000 t, şi fabrici de fibre sintetice cu o capacitate ce a atins 47 000 t.

NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

GAMA DETERGENȚILOR NEIONICI S-A LĂRGIT ÎN ULTIMA VREME PRIN INTRODUCEREA PE PIAȚĂ A UNOR SORTIMENTE NOI. Tipurile realizate recent sînt sucroze etoxilate în care se includ produsele pentru spălare în menaj, detergenții industriali auxiliari pentru industria textilă (de udare, penetranți și emulsifianți).

Produșii menționați sînt mai biodegradabili de cît tipul ABS, complet netoxici pentru pești, bacteriile și algele din apa rîurilor, au toxicitate redusă și pot fi utilizați în amestec cu detergenții cationici și anionici.

NECESARUL CRESCÎND DE BENZEN ȘI NAFTALINĂ A IMPUS CONTINUA PERFECȚIONARE A PROCEDEELOR DE DEZALCHILARE A TOLUENULUI ȘI ALCHILNAFTALINEI. Unul din noile procedee se bazează pe următoarele faze:

Materia primă-toluenul — împreună cu hidrocarburile recirculate și hidrogenul, sînt preîncălzite la temperatura de reacție și apoi trecute într-un reactor gol, în condiții de curgere apropiate de curgerea piston. Reacția care este puternic exotermică (temperatura tinzînd să crească în lungul reactorului) este controlată prin injecții intermediare de hidrogen, produsul fiind răcit brusc. Fracția grea, rezultată la fracționarea produsului (amestec de toluen nereacționat, aromatice superioare, difenili, etc.) este recirculată în reactor. Concentrația difenililor care se formează prin reacțiile benzenului cu toluenul este limitată datorită condițiilor termodinamice în care decurge reacția.

ÎN DOMENIUL VOPSELELOR PENTRU LEMN UTILIZATE ÎN CONSTRUCȚII, s-a introdus recent în locul uleiurilor obișnuite sau mediilor oleorășinoase, utilizarea grundurilor pe bază de polimer acrilic.

Avantajele care apar prin această modificare sînt următoarele:

— uscarea rapidă (1—2 ore);

— neinflamabilitatea;

— inexistența vaporilor toxici de solvenți.

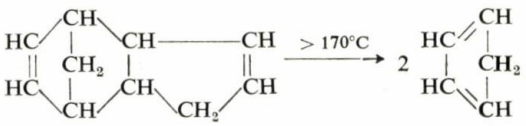
La acestea se adaugă și faptul că vopseaua se obține și se aplică fără dificultăți, iar peliculele obținute prezintă caracteristici bune de durabilitate.

Încercările experimentale s-au făcut pe diverse tipuri de lemn în condiții normale de temperatură și umiditate (20°C și 50% umiditate relativă). Introducerea grundurilor pe bază de plumb și aluminiu nu necesită modificarea condițiilor de fabricare a vopselelor îmbunătățind proprietățile și caracteristicile vopselelor.

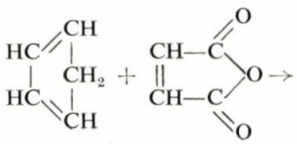
RECENT LA INSTITUTUL DE CHIMIE ORGANICĂ DIN VARȘOVIA S-A PUS LA PUNCT SINTEZA INSECTIFUGULUI, DIMETILCARBAMAT. Produsul este esterul dimetilic al acidului *cis*-biciclo-(2,2′,1) hept-5-en 2,3-dicarboxilic și are proprietăți net pozitive în îndepărtarea insectelor ce sug sîngele animalelor, folosindu-se drept component activ și în preparatele pentru protecția oamenilor. Materiile prime folosite sînt diciclopentadiena, anhidrida maleică sau esterii acidului maleic.

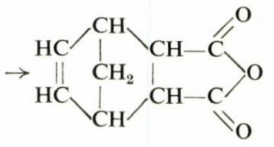
Principalele faze ale procesului tehnologic sînt următoarele:

— Monomerizarea termică a diciclopentadienei, în cazul cînd se dispune de acest intermediar în cantități mai mari. În caz contrar se poate porni de la ciclopentadienă:

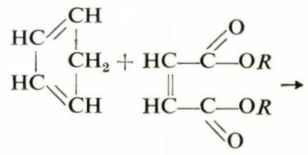


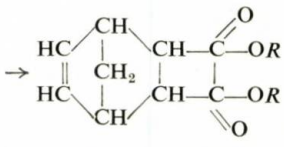
— Adiția ciclopentadienei la anhidridă maleică:





sau de la diesterii corespunzători ai acidului maleic:





Dacă s-a pornit de la anhidridă maleică, intermediarul obținut se esterifică cu alcoolul respectiv. Aceștia corespund următorilor radicali $R = CH_3$, C_2H_5 și C_4H_9.

Cercetările biologice au demonstrat că activitatea biologică scade o dată cu creșterea numărului de atomi de carbon în radicalul *R*.

Diciclopentadiena se monomerizează termic la temperaturi mai mari de 170°C, iar ciclopentadiena formată se introduce sub formă de vapori într-o suspensie de anhidridă maleică și metanol la fierbere. Are loc adiția și esterificarea simultană, reacția fiind catalizată de un acid arilsulfonic. Excesul de metanol și de ciclopentadienă se îndepărtează prin distilare în vid la 150°C și 20 tor. Din calculele preliminare rezultă că folosirea acestui produs este limitată numai la protecția animalelor deoarece costul este încă ridicat.

R. P. Polonă dispunînd de cantități suficiente de ciclopentadienă și anhidridă meleică urmează să dezvolte pe scară industrială fabricarea dimetilcarbamatului.

E 1446

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

Index alfabetic pe autori și probleme pe anul 1967

A

Aftalion, H., 8, 498
Albert, F., 8, 498
Albrecht, B. 6, 329
Albu — Budăi Margareta 3, 173; *4,* 237
Albu, C., 11, 694
Albulescu, P., 8, 453
Alexandru Albertina, 1, 29
Alistar Zorița, 4, 241; *5,* 303
Anastasiu, A., 10, 613
Andone, I., 6, 321; *7,* 385
Anghel Paula, 1, 40
Antonescu, A., 7, 399

B

Badea, L., 7, 427
Baltă, P., 4, 208
Barbu, S., 8, 498
Bădilescu, I. 6, 369
Bănățeanu, P., 4, 191
Bărbatu, Gh., 11, 694
Begheceanu, M., 12, 723
Belu Rodica, 10, 626
Benari, S., 3, 153; *9,* 533
Bengeanu, L., 9, 565
Bercea, E., 6, 370
Berenyi, T., 10, 597
Berșadschi, D., 3, 182
Beșchea Corina, 10, 626
Birea, M., 6, 352
Blidișel, I., 12, 746
Boeriu, M. C., 1, 24
Bogdan, M., 11, 661; *12,* 733
Boian, M., 9, 524
Boloș, V., 5, 307
Bond Gavril, 12, 738
Bratu, Em., 11, 683
Breazu, D., 11, 676
Brindaș, N., 10, 600
Brinduș, L., 1, 40
Brodman, F., 7, 389
Bulete, I., 3, 176
Bunuș, F. 10, 620
Burnei, M. 8, 470
Bușilă Mariana, 7, 399
Butucelea, A., 10, 629
Buzilă, S., 9, 538

C

Calistru, C., 1, 45
Calmanovici Bela, 5, 283
Cambanis, A., 5, 296
Ceaușelu, C., 2, 88; *12,* 741
Ceaușescu, N. (Cuvîntare la consfătuirea lucrătorilor din industria chimică), *7,* IX—XIII
Cerbu, 4, 223
Chiriță, Gh., 6, 336
Cimpeanu, R., 11, 688
Cioromela, V., 4, 240
Ciot, N., 5, 307
Ciuhandu, Gh. 11, 697
Ciuștea, Gh., 9, 521
Cocu, Fl., 1, 2, 3, 129; *5,* 259; *10,* 587
Comerzan, O, 5, 281
Constantinescu, A., 7, 412
Constantinescu, D., 2, 97
Constantinescu, I. Gh., 8, 476
Constantinescu Irina, 8, 476
Constantinescu, M., 1, 29; *2,* 70
Corlățeanu, Fl., (brevet) *3,* 152
Cormoș, A., 10, 623
Cornea Janeta (brevet) *2,* 92
Cornilescu, A., 6, 329
Coșocaru, Z., 5, 267
Creangă, O., 8, 476
Cristescu Laurențiu, 6, 336
Crișan, Al. I., 2, 109; *5,* 307; *6,* 370
Crișan, T., 5, 306; *10,* 600
Cruceanu, M., 12,
Cumpănașu Lelia, 8, 470

D

Daicoviciu, C. 3, 179
Deixner, G., 11, 645
Dicher, V., 2, 93
Dobrinescu, D., 8, 480
Dragomirescu, Th., 6, 352
Dragoș, C., 6, 369
Dragotă, I., 9, 521
Drăgușin, E., 5, 307
Dumitrescu, C., 9, 552
Dumitrescu, M., 8, 494
Dumitrescu, V., 7, 416
Duvăz-Niculescu, I., 5, 296

E

Enculescu, I., 9, 541
Esayan, L., 3, 160

F

Făgășan, T., 11, 697
Fășie, T., 2, 97
Fătu, C., 9, 524
Felszeghy, E., 3, 167
Feyns, V., 5, 296
Filotti, T., 10, 581
Firoiu, C., 2, 97
Florențiu, Al., 2, 82
Foghel. S., 8, 486
Frehden, O., 3, 182
Frunză, Gh., 12, 711
Furnică, Gh., 8, 491

G

Găburici Maria, 1, 45
Georgescu, A., 8, 453
Georgescu, C., 10, 600
Georgescu, P. (brevet) *2,* 92
German, A., 5, 307.
Ghejan, I. 12, 726
Gherșin, Z. 2, 112
Ghica, Ș., 7, 399
Goldhaar, I., 4, 232
Gothard, Fr., 4, 223; *6,* 352; *11,* 683;
Grecu, I., 8, 498;
Grigorescu, L., 9, 565; *10,* 626
Grigoriu, D., 11, 661; *12,* 733
Grozea, C., 6, 352
Gruder Galina (brevet) *1,* 44
Guți-Istrătescu, L., 8, 499

H

Herșcovici, J., 10, 613, brevet *3,* 152
Hilohi, D., 11, 671; *12,* 726
Hilsenrath, A., 5, 267
Hodoș, N., 4, 193; *6,* 348

I

Iacob, B., 7, 389
Ifrim Livia, 1, 45
Iliescu Viorica, 2, 100
Ilișescu Ana, 1, 6
Ionescu, A., 5, 272
Ionescu, D. 3, 552
Ionescu, E., 6, 336; *9,* 533
Ionescu Ligia, 4, 237
Ionescu, P., 10, 613
Ioniță, R., 10, 617
Istrătescu-Guți, L., 8, 499
Iuonaș, Ec., 6, 367
Ivan Florica, 10, 613

J

Jitea, I., 6, 365
Joloncovschi, A., 10, 620

K

Kalmuțchi, G., 11, 671; *12,* 726
Kathrein, A., 4, 213
Katz, S., 6, 352
Kövendi Al., 11, 676
Kozma, I., 3, 167

L

Laday, I., 10, 597
Lambrino, Vl., 5, 292; *8,* 491
Lascu, E. (brevet) *2,* 92
Leaua, D., 3, 141; *10,* 597
Leonte Cornelia, 1, 45
Levin, E., 4, 240
Lință, L., 11, 694
Liviu, Al., 4, 232
Lungu, Al., 5, 257

M

Mahlis, I., 6, 360
Mănciulescu, A., 11, 650
Manea, Gh., 8, 466
Man Marinela, 3, 145; *10,* 591
Manoliu, C., 3, 180
Marcus, D., 1. 17; *2,* 114; *6,* 332
Martin, O., 10, 620
Matyas, C., 10, 620
Mercea Viorica, 7, 399
Meroiu, E. (brevet) *3,* 152
Mihăilescu, E., 9, 562
Mihăilescu, T., 3, 167
Mironescu, Th., 9, 530
Moldovan, I., 3, 153; *7,* 399; brevet *1,* 44
Mori Angela, 6, 324; *7,* 395
Munteanu, Șt., 2, 79
Murarețu, Gh., 11, 679
Muscă, A., 4, 232

N

Nastasi, A., 10, 581
Nemeș Simona, 2, 104
Neuhaus, F., 8. 161
Nicola, F., 11, 679
Nicolau, G., 6, 369
Nicoloiu, M., 5, 288
Nicula, I., 10, 605
Niculescu, C., 11, 671; *12,* 726
Niculescu-Duvăz, I., 5, 296
Nistor, R., 10, 629.

O

Oprescu Eliza, 11, 671
Orosz, I. 3, 179

P

Pal, M., 5, 306
Pălălău, L., 9, 562
Pană, F., 4, 203
Pascalide, R., 7, 389
Păsculescu Marcela, 3, 180
Pătroescu, C., 4, 244; *5,* 300
Paul, V., 7, 389
Pavel, A., 2, 115; *7,* 435
Peculea, M., 9, 524
Petrescu, Gh., 7, 412
Petroianu, S., 3, 182
Petrovanu Magda, 6, 370; *8,* 502
Pfeiffer, M. M., 2, 109
Papa, E. 12, 746
Popa, Gr., 4, 244; *5,* 300
Popa-Zeletin, I., 3, 176
Popescu, R. 5, 267; *10,* 617; *12,* 746
Popescu, S., 6, 352
Popovici, N. 1, 40
Postescu, D., 3, 179
Potop, P., 1, 40
Preda Victoria, 3, 153
Predoiu, C., 3, 136
Purcărea Ileana, 10, 591

Q

Quibel, J., 9, 517

R

Racottă Viorica, 2, 100
Rhoe, A., 11, 665; *12,* 716
Robu, V. I., 1, 32
Roman, L., 4, 203
Rozner, V., 2, 104
Russu, R., 6, 352
Rus, T. (brevet) *2,* 92
Rusu V., 11, 697

S

Samoil, I., 7, 405
Săndulescu, D., 7, 419
Sauciuc, A., 4, 237
Săvulescu, V., 9, 541
Sicoe Silvia, 1, 29
Simionescu, I. Cr., 10, 630
Simionovici, R., 8, 498
Sîrbu, I., 7, 433
Sîrbu, S., 6, 355
Socolescu, O. Gr., 1, 13
Solacolu, S., 4, 208
Solomon Beca, 10, 630
Staicu, Fl., 10, 620
Stanciu, I., 11, 686
Stoica Ludmila, 9, 543
Stoica, M., 10, 581
Stoica Rodica, 6, 329
Stuleanu, C. 7, 389
Sturm, H., 6, 348
Suciu, C., 5, 267
Suciu, D., 4, 245

Ș

Șandru, D., 12, 723
Schönberger Clara, 11, 676
Șerban, S., 2, 65; *4,* 197; *12,* 723
Șișman, T. 6, 360
Șontea, S., 11, 679

T

Temmer, I., 8, 461
Teodorescu, L., 7, 389
Teodorescu, Șt., 2, 82
Titirică Georgeta 1, 29
Todericiu, D., 7, 437; *9,* 567
Tomescu, I., 4, 197
Tomi, P. 5, 267; *6,* 367; *9,* 559
Trestianu, S., 6, 342; *7,* 419
Tucă, V., 6, 355
Turuță, A., 5, 306
Tutelea Aviga, 7, 399

U

Unterman, W. H., 3, 173; *9,* 530

V

Vaicum Lydia, 1, 6
Vărzaru, E., 10, 623
Vasilache, E. M., 11, 671; *12,* 726
Vasiliev, R., 7, 435
Vasiliu, Gh., 3, 129; *5,* 259
Veza Mihaela, 11, 676

W

Weinberg Maria (brevet) *3,* 152
Weiser, I., 2, 114
Weissman Ileana, 10, 629
Welther, E., 12, 726
Wright, W. F., 7, 425

Z

Zapan, M., 1, 29
Zăvoianu, D., 1, 2; *3,* 129; *6,* 324; *7,* 395; *10,* 587
Zeletin-Popa, I., 3, 176
Zirnă, I., 12, 726
Zuda, A., 6, 365
Zudor, A., 3, 179
Zugrăvescu, A. M., 1, 51; *7,* 430 *10,* 628
Zugrăvescu, Gh. P., 1, 51; *7,* 430 *10,* 628

DOCUMENTE ŞI ARTICOLE DE FOND

1, 1–2 Pe calea marilor înfăptuiri ale cincinalului
3, 167–172 Necesitatea unor metode noi în documentarea tehnico-ştiinţifică
4, 191–192 Unele aspecte ale organizării ştiinţifice a producţiei şi a muncii în industria chimică.
5, 257–258 Îmbunătăţirea organizării conducerii producţiei.
6, 321–323 Unele aspecte privind organizarea ştiinţifică a locurilor de muncă din întreprinderile industriei chimice. Mijloacele de muncă.
7, VII–VIII Consfătuirea pe ţară a lucrătorilor din industria chimică.
7, IX–XIII Cuvîntarea tovarăşului Nicolae Ceauşescu la Consfătuirea pe ţară a lucrătorilor din industria chimică.
7, XV–XVI Chemare către toţi muncitorii, tehnicienii şi inginerii, economiştii, oamenii de ştiinţă care activează în domeniul chimiei.
7, 385–388 Unele aspecte privind organizarea ştiinţifică a locurilor de muncă, condiţiile de muncă.
7, 412–415 Coroziunea şi metode de combatere a ei.
7, 416–418 Problema apelor reziduale din industria chimică.
11 O preocupare de bază a industriei moderne: îmbunătăţirea şi controlul calităţii produselor.

INDEX ALFABETIC DE NOŢIUNI ŞI OBIECTE TRATATE ÎN REVISTĂ

A

ABS (alchilarilsulfonat) 1, 7
Acid acetic (recuperare) 5, 283
Acid cianhidric (din metan) 4, 197
Acid cloracetic (cromatografie) 5, 307
Acid clorhidric rezidual (valorificare) 8, 476
Acid diclorfenoxibutiric (cu uree) 6, 369
Acid fenoxiacetic (la penicilina V) 9, 530
Acid fosforic (cataliză oligomeri) 10, 581
Acid fosforic (fosfogips de la fabricare) 10, 591
Acid gluconic (fabricare) 4, 203
Acid polifosforic (la hidroliză) 5, 259
Acid sulfuric (tehnică nouă în) 2, 117
Acid sulfuric (valorificare SO_2 de la) 1, 40
Acid sulfuric (Turan foto) 9, C1
Acizi graşi dimerizaţi (obţinere) 8, 461
Acrilonitril (Inst. de la C. P. Piteşti) 4, 194
Acrilonitril (aspecte cinetice la sinteza) 12, 711
Acroleină (prin oxidarea propenei) 2, 65
Agenda manifestări de chimie (internat) 8, 515
Agenţi activi de suprafaţă (documentare) 1, 61; 2, 125; 3, 190; 4, 251; 6, 380; 8, 510; 9, 578; 10, 642; 11, 707; 12, 762
Aglomerare (repartiţia In în zinc) 10, 620
Agricultură (probleme de chimizare), 7, 438
Albastru de Brillanterezil (reactiv In) 5, 300
α-achilarilacetonitril (hidroliză) 5, 259
Alchilbenzenice (sep. de h. alchilnaftalenice) 11, 661
Alchil-fenil-acetonitril (în stare pură) 1, 2
Alchilidenfenil-acetonitrili (hidroliză alcalină) 6, 324
Alchilsulfaţi (biodegradabilitate) 1, 7
Alcooli superiori (reţinere pe Dowex) 2, 102
Alcooli $C_1 - C_5$ (polietoxilaţi) 6, 329
Aldehide (reţinere pe anionit) 2, 101
Aliaje de aluminiu (cinetica degazeificării) 9, 538
Allen (relaţia pt. val. medii ale criteriului Re) 8, 480
Alumină (noutăţi la fabricare) 4, 217
Alumină (mineralizator calcinare) 8, 514
Alumină (date structurale), 9, 543
Alumină (Uzina Oradea) 2, C1; 4, C1; 5, 309; 8, 514
Alumină (modificări) 12, 726
Alumină (dozare α-Al_2O_3 difractometric) 2, 104
Aluminat (extragere Ga din) 3, 179
Aluminiu (aspecte economice) 4, 213
Aluminiu (degazeificare aliaje de) 9, 538
Aluminiu (dozarea Al_2O_3 în pulberea de) 6, 365
Aluminiu (elaborare bronz de) 11, 679
Aluminiu (Uzina Slatina) 2, 81
Amalgam de sodiu (aparat descompunere) 1, 47
Amberlite (reţinere aldehide) 2, 100
Amberlite (separare aminoacizi) 4, 246
Amberlite (Ca-ion în eluat) 1, 30
Amberlite (schimbător de ioni) 6, 361
Amestecătoare perfecte (dispersie axială) 1, 32
Amide (hidroliză alcalină) 10, 588
Amilidenfenilacetonitril (hidroliză) 6, 325
Aminoacizi bazici (separare) 4, 245
2-amino-6-metoxibenztiazol 5, 283
Amoniac (catalizatori neplatinici la oxid.) 3, 136
Amoniac (detecţie în aer) 4, 241
Analitică (doc. chimie) 1, 62; 2, 126; 3, 190; 4, 253; 5, 318; 6, 381; 7, 447; 8, 511; 9, 578; 763; 12, ...
Analiză chimică (colocviu progrese) 10, 633
Analiză chimică (oţel aliat Ni şi Cr) 2, 109
Anilină (obţinere prin red. catalitică) 10, 634
Anioniţi (puternic acizi) 6, 361
Antibiotice (cercetări) 4, 255
Anticanceroase (med. fabricate în CSR) 10, 634
Anticorosiv (planificarea prod. pe stoc) 8, 486
Antiexplozivă (aparate electrice) 8, 494
Antiflorită (structură de) 2, 79
Antracen (det. în amestec) 11, 697 ..
Anvelope (Uzina Danubiana, foto) 5, 282
Apa de răcire (inhibitori de coroziune) 10, 600
Apa oxigenată (la hidroliza Alc-Ar-acetonitril) 5, 259
Aparate electrice (în protecţia antiexplozivă) 8, 494
Apatită de Kola (acid fosforic din) 10, 591
Ape reziduale (rec. acid acetic din) 5, 283
Ape reziduale (neutralizare şi epurare) 7, 437
Ape reziduale (cu sulfuri, epurare) 10, 613
Ape reziduale (din ind. chimică) 7, 416
Ape reziduale (doc.) 6, 382; 7, 448
A.P.V. Paraflow (schimbători de căldură cu plăci) 7, 426
Argeşul (tananţi) 1, 5; 8, 514
Arginină (separare) 4, 246
Argint (măsurare strat depus) 4, 232
Argint (stabilitatea termică sist. $CaCO_3 - Ag_2CO_3$) 11, 671
Armohib 25 (inhibitor de coroziune) 10, 602
Aromatice (hidrogenare hidrocarburi) 12, 716
Asclerol (drageuri) 2, 96
A.T.D. (cuptor pentru) 4, 208
Aur (standard intern în spectr.) 3, 181
Aur (măsurare grosime strat depus) 4, 232
Automatizare (infl. miniaturizării) 12, . . 741
Avivan (auxiliar textil) 2, 96
Azochim – (C.I.A. Piatra Neamţ) 6, 331; 8, 514
Azotat de plumb (retitrare exces C III) 5, 307
Azot (izotop 15 N) 5, 310
Azotiperită (de tip uretanic) 5, 296
Azur – Timişoara (lac tixotropic) 6, 364

B

Bentonita (ca schimbător de ioni) 5, 292
Bentonita (compoziţie chimică) 8, 491
Benzen (det. în amestec) 11, 697
Benzilidenfenil-acetonitrili (hidroliză) 7, 395
Beriliu (noi proc. de obţinere) 10, 634
Bicarbonat de sodiu (alimentar extindere) 6, 364
Biodegradabilitate (detergenţi) 1, 6
Bioxid de sulf (det. rapidă) 10, 628
Bioxid de sulf (valorif. din gaze rezid.) 1, 40
Borzeşti (Comb. chimic) 1, 5; 6, 382; 10, 586
Brevete de invenţie (rezumate) 1, 44; 2, 92; 3, 152
Bronz de aluminiu (elaborare şi turnare) 11, 679
Butadienă (procedeu japonez de separare) 6, 373
Butan (sorbţie) 4, 226
Butilidenfenil acetonitril (hidroliză) 6, 325
Butoaie (inst. aut. de încărcat) 2, 88
1. 3. butadienă (solvire cu dimetilformamida) 6, 373

C

Calcar (raţionalizare consum la sodă) 9, 541
Calea înfăptuirilor Cincinalului, 1, 1
Calitatea produselor 11, 645
Caprolactamă (dozare în atm) 2, 112
Carbamat de amoniu (la sint. ureei) 11, 650.
Carbaryl (insecticid) 7, 430
Carbid (infl. materii prime) 2, 93
Carbid (electrozi autocoacere) 11, 688
Carbonat de argint (stabil. termică) 11, 671
Cărţi noi (recenzii) 1, 64; 2, 103; 3, 166; 4, 256; 5, 319; 6, 384; 7, 429; 432; 8, 493, 513; 9, 537, 566; 10, 599, 612, 633; 11, 687; 693
Cationiţi slab acizi 6, 361
Catalizatori neplatnici (la oxid. amoniac) 3, 136
Catalizatori (det. cromatografice) 5, 272
Catalizatori (calitate superioară) 3, 159
Catalizatori (cu vanadiu) 7, 405
Cataliză (documentare) 1, 55; 2, 120; 3, 185; 4, 247; 5, 311; 6, 375; 7, 440; 8, 504; 9, 573; 11, 700; 12, 756;
Cellite (diatomit) 6, 335
CFOP (clorura de fenaciloximpiridina) 3, 177
Chemiebau-Zieren (sobă de contact) 7, 407
Chimie anorganică (doc.) 1, 57; 2, 120; 3, 185; 4, 248; 5, 313; 6, 376; 7, 442; 8, 506; 9, 574; 10, 638; 11, 702; 12, 758
Chimie biologică (doc.) 8, 512
Chimie fizică (doc.) 1, 54; 2, 119; 3, 185; 4, 246; 5, 310; 6, 374; 7, 440; 8, 504; 9, 572; 10, 635; 11, 700; 12, 755
Chimie macromoleculară (doc.) 1, 61; 2, 124; 3, 189; 4, 252; 5, 316; 7, 446; 8, 510; 9, 579; 12, 763
Chimie organică (doc.) 1, 59; 2, 122; 3, 187; 4, 250; 5, 314; 6, 378; 7, 445; 8, 508; 9, 576; 10, 640; 11, 704; 12, 760
Chimigaz – Mediaş (cercetări() 5, 309
Chimizarea agriculturii (consfătuire) 7, 438
Chituri (clasificare scheme fabricate) 8, 488
Cianuri solide (obţinere) 12, 723
Cianură de sodiu (la C. P. Piteşti) 4, 195
Cimexan 7, 415
Cimp electric alternativ (efecte) 1, 29
Cinetica reformării hidrocarburilor 9, 517
Cinetica (doc.) 1, 55; 2, 120; 3, 185; 4, 247; 5, 311; 6, 374; 7, 440; 8, 504; 9, 572; 10, 635; 12, 756
Citostatică (derivaţi cu acţiune) 9, 521
Citostatice 5, 296
Clorhidrat de trihexil-fenidil (dozare) 8, 498
Clorură de calciu (valorif. leşiei reziduale cu) 2, 114
Clorură de cianuril (la C. P. Piteşti) 4, 195
Clorură de var (la U. C. Turda) 6, 364
Clorurare termică (gaz metan) 8, 466
Cobalt radioactiv 8, 491
Coeficient de schimb de căldură (strat fluidizat) 2, 115; 7, 435
Coeficient de corelaţie (recoltă şi factori de vegetaţie) 1, 27
Coeficient de transfer de masă (strat fluidiz.) 7, 427
Coloană rectificare (cu umpluturi vibrate) 11, 683
Coloranţi noi (rezistenţi) 2, 96
Colorom – Codlea (inst. aux. la col. azoici, foto) 5, C1
Coloranţi (doc.) 1, 61; 2, 125; 3, 189; 4, 253; 5, 317; 6, 374; 8, 509; 9, 577 10, 641; 11, 706,; 12, 762
Combinatul Ch. Craiova (aspecte) 1, 53; 3, 140; 5, 305; 5, 309;
Complexon III (det. analitice) 5, 307; 6, 370
Complexometrie (analiză oţel aliat Ni-Cr) 2, 109
Consfătuirea pe ţară a lucrătorilor din Ind. Chimică 7, VII–XVI
Controlul calităţii produselor 11, . . .
Coroziunea (la abs. CO_2 în MEA) 3, 152
Coroziunea (metode de combatere) 7, 412

Coroziunea (diminuare prin inhibitori) 10, 600
Coroziunea (documentare) 1, 56; 2, 125; 3, 189; 4, 248; 5, 312; 6, 376; 7 442; 8, 506; 9, 574; 10, 638
Cromatografie de gaze (separare hidrocarburi) 10, 617
Cromatografie de gaze (piroliză propan) 9, 559
Cromatografie de gaze (det. H. aromatice în aer) 10, 626
Cromatografie de gaze (analiză ac. cloracetic) 5, 307
Cromatografie (la poliolefine) 7, 419
Cromatografie de repartiţie (det. coef. de activitate) 12, 746
Cromatografie de repartiţie (separare prod. la oxid. etilenei) 6, 367
Cronica (rubrică perm.) 1, 53; 2, 116; 3, 183; 4, 216; 5, 308; 6, 370; 7, 437; 8, 500; 9, 567
Cromatografie pe hîrtie (det. vitaminei B 12) 4, 237
Cromatografie (det. streptomicinei) 3, 173
Culometrică (det. ion sulfit) 1, 51
Cupru (dozare prin reducere selectivă) 3, 182
Cuptor electric (reglarea temperaturii) 6, 355

D

Danubiana, uzina de anvelope (foto) 5, 282
Decapare (recuperare HCl de la) 7, 439
Deferizare diatomită 6, 332
Depozitare criogenică (a etilenei) 6, 348
Depunere galvanică fier (pe bază de sulfat) 2, 97
Descriptori (în documentare) 3, 169
Desorbţie termică (n-parafine) 8, 454
Detergenţi (degradare biologică) 1, 6
Detergenţi (al V-lea Congr. Int.) 8, 502
Dezintegrare nucleară (Co → Fe) 6, 342
Diatomite (deferizare) 6, 332
Diazocetone ale penicilinelor 3, 179
2. 6. diclorfenol-indofenol 8, 499
Diclorhidrat de metaclorpromida (doz.) 7, 435
Difracţie raze X (alumine) 2, 104 9, 543;
Dimetilformamida (solvent selectiv) 6, 373
Diolefine conjugate (din 1. 3. dioxan) 3, 152
1. 3. dioxan (fabricare diolefine din) 3, 152
Dispersie axială (ia amestecătoare perfecte) 1, 32
Distilare peliculară (instalaţie de) 6, 329
Documentare (metode noi în) 3, 167
Documentare 1, 54; 62; 2, 119–127; 3, 184–191; 4, 246–254; 5, 310–318; 6, 374–382; 7, 440–448; 8, 504–512; 9, 572–579; 10, 635–642
Documentare (aplicarea mecanizării) 9, 568
Dolomită (obţinerea MgO din) 2, 114
Dowex (schimbător de ioni) 2, 102; 6, 361
Duomen T (inhibitor de coroziune) 10, 602

E

Ecuaţie de regresie (calculul efic. îngrăşăm.) 1, 27
Efecte termice (structuri vitroase) 4, 208
Elastomeri (doc.) 3, 190; 5, 317; 6, 381
Electrochimie (doc.) 1, 58; 2, 121; 3, 186; 4, 248; 5, 312; 7, 443; 8, 507; 9, 575; 10, 639; 11, 703; 12, 760
Electroliza cu mercur (cu sare de la diafragmă) 1, 45
Electronice (maşini în ing. chimică) 3, 160
Electrozi (autocoacere la cupt. carbid) 11, 688
Eliminare SO_2 din gaze reziduale 1, 40
E P T (cauciuc sint. etilen-propilen terpolimer) 6, 373
Estrogeni de sinteză 5, 297
Etilenă (depozitare criogenică) 6, 348
Etilenă (produşi de oxid. catal.) 6, 367
Etanşare (cu inele) 2, 82
Euchim (conferinţe) 5, 309
Extracţie (selectivitate) 12, 733

F

Făgăraş (Combinatul chimic) 3, Cl; 5, 309
Fenilacetamida (α-alchilate) 5, 259
Fenilcianacetat de etil (sinteză) 1, 4
Feniramin (antihistaminic) 2, 96
Fenosafranina (reactiv indiu) 4, 244
Fenoximetilpenicilina (îmbunătăţire calit.) 9, 530
Ferite metalice (metode de analiză) 10, 623
Fibre sintetice (doc.) 2, 126; 3, 190; 4, 252; 5, 316; 6, 380; 7, 447; 8, 511; 9, 579
Fier (depunere galvanică) 2, 97
Fier (dozare în MEA) 4, 240
Fişe cu selecţie vizuală (doc.) 3, 167
Fitofarmaceutice (substanţe) 4, 253; 5, 317; 7, 446; 8, 510; 9, 577; 12, 762
Fiziologia şi patologia muncii 7, 386
Fluidizare (strat străpuns) 9, 552
Fluidizare (particule sferice) 8, 480
Fluidizare (coef. transfer masă) 7, 427
Formaldehida (detecţie în aer) 5, 303
Frecvenţă (efectul asupra schimb. ionici) 1, 29
Furfurol (din epuizat de stejar) 8, 514

G

Galiu (extragere din aluminat) 3, 179
Gaze lichefiate (depozitare) 6, 348
Gaze reziduale cu SO_2 (valorf.) 1, 40
Ghiprochim (sobă de contact tip) 7, 407
Gips (spectru în infraroşu) 10, 594
Glicocol (efect tampon la dep. galvanică) 2, 97
Gluconat de sodiu (fabricare) 4, 203
Glucoza (oxidare biochimică) 4, 203
Govora (Uzina de produse sodice) 3, 159; 7, 424
Granaţi de mangan (descompunere) 7, 399

H

Halohidrine steroidice (reacţii) 11, 676
Hexaclorciclohexan (dozare în aer) 9, 565
1-hexil-2-naftalina (în cromatografie) 10, 617
Hexilidenfenilacetonitril (hidroliza) 6, 326
Hidrocarburi aromatice (hidrogenare) 12, 716
Hidrocarburi aromatice (det. în aer) 10, 626
Hidrocarburi (cinetica reformării) 9, 517
Hidrocarburi (det. cromatografică) 12, 746
Hidrocarburi nesaturate (hidrogenare) 11, 665
Hidrocarburi (separare cromatografică) 10, 617
Hidrocarburi (separare alchilbenzenice) 11, 661
Hidrogenare (h. nesaturate) 11, 665 (h. aromatice) 12, 716
Hidroliza (α-alchilarilacetonitrili) 5, 259
Hidroliza (benzilidenfenilacetonitrili) 7, 395
Hidroliza (izobutilfenilacetonitrili) 3, 129
Hidroliza alcalină (nitrili şi amide) 6, 324; 10, 587
Hidroxizi de aluminiu (descompunere termică) 9, 543
Hormoni (de sinteză) 5, 296
Hormoni naturali 5, 297

I

I.C.C.F. (Inst. de cercetări chimico-farmaceutice) 8, 503
Ierbicide (incluziune în uree şi tiouree) 6, 369
I.M.N.R. (inst. de metale neferoase şi rare) 7, 424
Impurităţi în urme (caracterizare) 2, 117
Indexare coordonată (doc. în chimie) 3, 168
Indiu (reacţie cu fenosafranină) 4, 244
Indiu (reactiv pentru) 5, 300
Indiu (repartiţie între faze la met. Zn) 10, 620
Indiu (extragere) 10, 634
Industrie anorganică (doc.) 1, 57; 2, 121; 3, 186; 4, 249; 5, 313; 6, 377; 7, 442; 8, 507; 9, 574; 11, 702; 12, 759
Industrie chimică (începuturi în ţară) 8, 500
Industrie organică (doc.) 1, 59; 2, 123; 3, 188; 4, 250; 5, 315; 6, 377; 7, 445; 8, 508; 9, 577; 10, 640; 11, 704 12, 760
Informaţii economice 1, 63; 2, 127; 3, 191; 4, 255; 5, 319; 6, 383; 7, 449; 8, 513; 9, 580; 10, 643
Inginerie chimică (folosirea maşinii electronice în) 3, 160
Îngrăşăminte (doc.) 1, 59; 2, 121; 3, 187; 4, 249; 5, 314; 6, 377; 7, 444; 8, 508; 9, 575; 10, 640; 11, 704
Îngrăşăminte chimice (eficienţă utilizare) 1, 24
Îngrăşăminte chimice (tendinţe) 9, 533
Îngrăşăminte (complexe concentrate, desc. termică) 3, 145
Îngrăşăminte fosfatice (investiţii pentru) 6, 337
Inhibitori de coroziune (apă de răcire) 10, 600
Insecticide (documentare) 8, 510
Insecticide (foto Secţia condiţionare Uzinele 9 Mai) 2, 69
Instalaţie automată de încărcat butoaie 2, 88
Interacţiunea combinaţiilor semiconductoare 2, 79
Intoxicaţii cu organofosforice (antidot) 3, 176
Investiţii îngrăşăminte fosfatice 6, 337
Iod — 131 (marcare rozbengal) 7, 433
N-iodacetil-1-sarcolozina (activitate tumorală) 9, 522
ISCH (metoda reducere detergenţi) 1, 10
Istoria începuturilor chimiei româneşti 6, 370; 7, 437; 9, 567
Istoria şcolii româneşti de chimie, 10, 630
Izobutilfenil-acetonitrili (hidroliza alcalină) 3, 129
Izopropil benzen (foto instalaţia de fabricare) 7, Cl
Izoterme de adsorbţie (hidroc. pe zeoliţi) 4, 227

L

Laborator toxicologic (C. C. Borzeşti) 10, 586
Lacuri şi vopsele (doc.) 1, 60; 2, 125; 3, 189; 4, 252; 5, 317; 7, 446; 8, 509; 11, 706; 12, 758
L A S (BAS cu catenă laterală) 1, 8
Lizina (separare cu amberlite) 4, 246
Lubrefianţi (simpozion tehnica ungerii) 4, 216
Lurgi (sobă de contact tip) 7, 407

M

Magneziu (combinaţii semiconductoare de) 2, 79
Mangan (prelucrare minereuri silicoase de) 1, 13
Mangan (descompunere minereuri) 7, 399
Mangan (valorificarea HCl rezidual cu minereuri de) 8, 476
Margina-Făget (solvenţi organici) 3, 159; 8, 514
Maşini de calcul electronice (în ing. chimica) 3, 160
Materiale plastice (doc.) 2, 126; 3, 190; 4, 252; 5, 316; 6, 380; 7, 447; 8, 511 9, 579; 11,
Materiale plastice (pigmenţi organici pentru) 7, 389
Materii prime (importanţa calităţii la carbid) 2, 93
M E A (absorbţia CO_2 în monoetanolamină) 3, 153
Medicamente (documentare) 1, 61; 2, 124; 3, 189; 4, 253; 5, 317; 6, 379; 7, 446; 8, 509; 11, 706; 12, 762
Metaclorpromida (microdozarea diclorhidratului de) 7, 435
Metale neferoase (calitate concentrate) 3, 141
Metale neferoase şi rare (doc.) 1, 58; 2, 122; 3, 187; 4, 249; 5, 313; 6, 377; 7, 443; 8, 507; 9, 575; 10, 638; 11, 703 12 759
Metan (reformare cu aburi) 2, 70
Metan (clorurare termică) 8, 466
α-metilfenilacetonitril (sinteza) 1, 4
N-metil-1-naftilcarbamat (determinare) 7, 430
Minereuri silicioase de mangan (prelucrare) 1, 13
Miniaturizare (aparate de măsură şi reglare) 12, 741
Moldamin (fabrica de antibiotice Iaşi) 5, 310
Molibdat de sodiu (obţinere) 5, 281

Monoester butilic (acizi graşi) 8, 464
Monoetanolamină (absorbţia CO_2 în) 3, 153
Monoetanolamină (dozarea Fe în) 4, 240
Monoiodacetici (derivaţi) 9, 521
Mordenit (compoziţie) 4, 225
Mössbauer (efect) 6, 342
Mössbauer (spectrometre) 6, 343

N

Naftalina (det. în amestec) 11, 697
β-naftol (eliminare cu diatomit) 6, 334
Năvodari (Uzina de superfosfaţi şi acid sulfuric)
Neferoase (elaborare prealiaje de metale) 11, 686
Neferoase (calitatea concentratelor) 3, 141
Negru de fum (la Uzina chimică Piteşti) 5, 309
Newton (relaţia pentru valori mari ale criteriului Re) 8, 480
Nichel (det. spectrală în prod. petrol.) 3, 180
Nitrili (hidroliza alcalină) 3, 129; 6, 324; 7, 395; 10, 587
Nitritometrică (microdozare) 7, 435
Nitroderivaţi (reducere catalitică cu hidrogen) 10, 634
Nobel (premiul pentru chimie şi fizică) 2, 116
Noutăţi tehnico-ştiinţifice 1, 52/3; 2, 118/9; 3, 182/3; 4, 256; 5, 318/9; 6, 373; 9, 571; 10, 634

O

Octodecatrienaţi (dimerizare) 8, 461
Olefine inferioare (oligomerizare) 10, 581
Oligomerizare (olefine inf.) 10, 581
Optimizare (prin programare la prăjire) 12, 738
Organizare ştiinţifică (a locurilor de muncă) 6, 321; 7, 385
Organizarea ştiinţifică (a producţiei) 4, 192; 8, 486
Organizarea ştiinţifică (a conducerii producţiei) 5, 257
Organofosforice (antidoţi la) 3, 176
Oţel carbon (coroziune dat. apei de răcire) 10, 600
Oţel aliat cu Ni şi Cr (analiză complexom). 2, 109
Oxid de aluminiu (dozare în pulbere de Al) 6, 365
Oxid de azot (obţinere cu catal. neplatinici) 3, 136
Oxid de cobalt (activitate catalitică oxidare) 3, 139
Oxid de magneziu (din dolomită) 2, 114
Oxidare catalitică a etilenei 6, 367
Oxizi micşti Co şi Ti 7, 415
Oxizi Waeltz (indiu în) 10, 622

P

PAM (indometilat de piridin-2-aldoxină) 3, 176
PAN (fibre poliacrilonitrilice la C. P. Piteşti) 4, 195
n-parafine (separare fază vapori) 8, 453
Pastă de sulf (de la cocserie) 1, 18
Pastă de şlefuit pelicule de lac (brevet) 2, 92
Peniciline (diazocetone) 3, 179
Penicilina V (purificare) 9, 531
1-pentadecil-2-naftilcetonă (cromatografie) 10, 617
Petrochimie (doc.) 1, 60; 2, 123; 3, 187; 4, 251; 5, 315; 6, 379; 7, 446; 8, 509; 9, 577; 10, 641; 11, 705; 12, 761
Petromeen (inhibitor coroziune tip) 3, 157
Piatra Neamţ (organizarea şt. a producţiei la C.I.A.) 10, 604
Pigmenţi organici (pt. materiale plastice) 7, 389
Pilotarea (treaptă a cercetării) 5, 288
Pirocromatograme (poliolefine) 7, 421
Piroliza polimerilor 7, 420
Piteşti (obiective importante ale Comb. petrochimic) 4, 193
Planificarea producţiei pe stoc 8, 486
Platină (recuperare) 7, 439
Plumb (filtrarea gazelor de la rafinare) 10, 597
Pobilan (fiole) 2, 96
Policolor (parc rezervoare foto) 6, 323
Polietilena (la C. C. Piteşti) 4, 194
Polietoxilaţi (alcooli) 6, 329
Polimerizare (ulei de in) 8, 463
Prealiaje de metale neferoase (elaborare) 11, 686
Primperan (microdozare) 7, 435
Produse petroliere grele (det. Ni şi V în) 3, 180
Procese şi aparate (doc.) 1, 55; 2, 119; 3, 184; 4, 247; 5, 311; 6, 376; 7, 441 8, 505; 9, 573; 10, 636; 11, 700; 12, 757
Programare liniară (la optimizarea comp. amestecuri) 11, 694
Propan (produse piroliză) 9, 559
Propenă (oxidare catalitică) 2, 65
Propilenfenil-acetonitril (hidroliză) 6, 324;
Protecţia muncii (crt) 2, 112/3; 3, 176/8; 4, 241/4; 5, 303/5; 8, 494; 11, 697
Protecţie antiexplozivă (aparate electrice) 8, 494
Protide (biologic active) 6, 360

R

Radiochimie (doc.) 1, 58; 2, 122; 3, 187; 4, 248; 5, 312; 7, 444; 9, 575; 11, 704
Radioizotop ^{114}In (la det. rep. In la met. Zn) 10, 620
Rafinarea termică a Pb (filtrare gaze de la) 10, 597
Rafinarea zincului (repartiţie In între faze) 10, 621
Răşini carboxilice (sep. aminoacizi cu) 4, 245
Răşini schimbătoare de ioni (reţinere subst. ned.) 2, 100
Rectificare (în coloană cu umpluturi vibrate) 11, . . .
Reformare hidrocarburi (cinetică) 9, 517
Reformarea metanului (cu abur) 2, 70
Reglare bipoziţională 6, 356
Reglare programată a temperaturii 6, 358
Rimnicu Vilcea (profilul noului combinat chimic) 2, 96
Rişnov (foto vedere gen. uzina chimică) 1, Cl
Romopal (detergent neionic) 2, 96
Rozbengal (marcare cu iod-131) 7, 433

S

L-sarcolizină (obţinere) 9, 522
Sare de la col. diafragma (folosire la col. Hg) 1, 45
Schimbătoare de căldură (cu plăci) 7, 425
Schimbătoare de căldură (proiectare) 3, 160
Schimbători de anioni (recuperare acid acetic cu) 5, 284
Schimbători de ioni (bentonite) 8, 491
Schimbători de ioni (obţinerea de protide) 6, 360
Schimbători de ioni (separare iod radioactiv) 5, 292
Schimb ionic (efect cîmp el. alternativ) 1, 29
Scindare electrică de cuadrupol 6, 345
Scruber spumant (filtrare gaze) 10, 597
Sedimentare particole sferice, 8, 480
Selectivitate (extracţie) 12, 733
Semiconductoare (doc.) 7, 443; 8, 507; 10, 639; 11, 703; 12, 759
Semihidrat (izocrone trans. în gips şi anhidrit) 10, 593
Sephadex (cationit) 6, 361
Sevin (insecticid) 7, 430
Silicaţi de mangan (descompunere) 7, 399
Similitudine (în stab. regim de pilot) 5, 290
Sinteza — Oradea (produse noi) 7, 415
Sintofarm (Uzina de med. Buc. ape reziduale) 10, 614
Site moleculare (separare *n*-parafine) 8, 453
Site moleculare (sinteză şi aplicaţii) 6, 352
Site moleculare (simpozion Buc.) 9, 568
Site moleculare zeolitice 4, 223;
Sobe de contact 7, 407
Soc. de ştiinţe fizice şi chimice (sesiune comunicări) 1, 53
Soc. ştiinţifice româneşti în sec. XIX 6, 370
Sodă amoniacală (valorificare leşii reziduale de la) 2, 114
Soda amoniacală (raţionalizare consum calcar) 9, 541
Söderberg (electrozi la carbid) 11, 688
Spectrocolorimetru (dozare HCH prin) 9, 565
Spectrometria Mössbauer 6, 342
Staniu (det. titrimetrică) 5, 307
Staţia pilot (alegere utilaje pentru) 5, 288
Steroidice (reactiv halodrine) 11, 676
Stibiu (de înaltă puritate) 8, 470
Stibiu (det. în atmosferă) 9, 562
Stiren (cromatografie) 10, 627
Stiren (dozarea S în) 5, 306
Stiri din întreprinderi 1, 5; 2, 96; 3, 159; 4, 255; 5, 309; 6, 364; 7, 415; 8, 514
Stockes (relaţia pt. val. mici criteriu Re) 8, 480
Strat fluidizat (coef. de schimb de căldură) 2, 115; 7, 435
Strat fluidizat (coef. de transfer de masă) 7, 427
Strat străpuns (în fluidizare) 9, 552
Streptomicină (det. cromatografică) 3, 173
Structuri vitroase (efecte termice) 4, 208
Substanţe nedisociabile (separare) 2, 100
Substanţe pure — semiconductoare (doc.) 1, 58; 2, 120; 3, 186; 4, 249; 5, 314; 6, 377; 7, 443; 8, 507; 9, 575; 10, 639; 11, 703; 12, 759
Sulfat de calciu (cristalizare) 10, 591
Sulfit — ion (det. coulometrică) 1, 51
Sulf (dozare în stiren) 5, 306
Sulf (congrese int.) 5, 303; 8, 502
Sulf (în pasta de la cocserie) 1, 18
Sulf umectabil (fabricare) 1, 17
Sulfuri (epurarea apelor rezid. cu) 10, 613
Superfosfat concentrat (obţinere) 6, 336
Superfracţionare (sist. binare) 10, 605

T

Talere teoretice (calcul la superfracţionare) 10, 605
Termogravimetrice (curbe descompunere îngrăşăminte) 3, 151
Terpin C (inhibitor de coroziune) 10, 602
Terpolimer (cauciuc etilen-propilen) 6, 373
Tetraclorura de titan (procedee de captare) 1, 44
Tetrahidrofuran 7, 439
Tezaur de cuvinte cheie (în documentare) 3, 170
Tg. Mureş (combinatul de îngrăşăminte) 2, 96; 5, 309
p. tiosemicarbazonbenzochinonaminoguanidina (det.) 8, 498
Tiouree (includere ierbicide) 6, 369
Titan (captarea tetraclorurii de) 1, 44
Toluen (transmetilare) 5, 267
Toluen (det. în amestec) 11, 697
Toluidenamina (obţinere prin red. catalitică) 10, 634
Topsoe (reformare metan cu abur după) 2, 76
Toxicologie (laborator la C. C. Borzeşti) 10, 586
Transilvania — Oradea 1, 5; 6, 364; 8, 514
Tranziţii γ -nucleare 6, 342
Tregubov (metodă grafică calcul talere) 10, 605
Trihexil-fenidin (dozare) 8, 498
Trimetilbenzen (la transmetilarea toluenului) 5, 267
Tripolifosfat (inhibitor de coroziune) 10, 603
Turnu Măgurele (inst. acid sulfuric foto) 6, 328

U

Ulei de in (polimerizare) 8, 463
Unitermi (doc.) 3, 169
Ureea (sinteză) 11, 650
Ureea (compuşi de incluziune ierbicide)
URS — 50 I.M. (difractometru cu raze X) 2, 105
Uscare lichide (cu site moleculare) 4, 230

V

Valea Călugărească (uzina de îngrăşăminte) 1, 5
Vanadat de sodiu (inhibitor coroziune) 3, 158

Vanadiu (det. spectrală în prod. petroliere) 3, 180
Vanadiu (catalizatori cu) 7, 405
Vicamit (diatomit Filia deferizat) 6, 335
Victoria (combinatul chimic) 1, 5; 3, 144
Violet de pirocatechină (det. Sn) 5, 307
Vionit C.S. (influența cîmp electric) 1, 30
Vittamina B 12 (det. cromatograf.) 4, 237
Viteza volumară (influența la reformare) 9, 519
Viroase (efecte termice ale structurilor) 4, 208

W

Wulff (acetilenă-etilenă după proc.) 7, 439

Xileni (conversie în) 5, 270
Xileni (la detecția formaldehidei în aer) 5, 304

Z

Zeoliți (sintetici ca site moleculare) 4, 223
Zgure industriale (termograme la) 4, 212
Zinc (repartiția In în procesul de obț.) 10, 620
Zinc (det. puritați pe cale spectrală 10, 629
Zlatna (în istoria chimiei) 7, 437
Zoofort (complex biostimulator) 2, 96

INFORMAȚII REFERITOARE LA ÎNTREPRINDERILE CHIMICE

Argeșul — fabrică de tananți Pitești

Furfurol din epuizat, *1*, 5
Valorificare integrală, *8*, 514

Azur — Timișoara

Lac tixotropic, *6*, 364
Produse de activare, *6*, 364

Chimigaz — Mediaș

Rezultate cercetări, *5*, 309

Colorom- — Codlea

Instalație ghiață la secția
Coloranți azoici (foto), *5*, Cl

Combinatul chimic Borzești

Noi insecticide *1*, 5
Rezultate cercetări, *6*, 382
Vedere de ansamblu (foto), *7*, C4
Laboratorul toxicologic, *10*, 586

Combinatul chimic Craiova

Catalizatori noi, *5*, 309
Vederi parțiale (foto), *3*, 140; *5*, 305
Sesiune comunicări, *1*, 53

Combinatul chimic Făgăraș

Zenol pur, *5*, 309
Vedere parțială (foto), *3*, Cl

Combinatul chimic Rimnicu-Vilcea

Profil și dezvoltare, *2*, 96

Combinatul chimic Victoria

Metanol, *1*, 5
Hala compresoare (foto), *3*, 144

Combinatul chimico-metalurgic Baia-Mare

Instalație turnare anozi, *1*, 5

Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice — Orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej

Fabrica fenol-acetonă (foto), *6*, Cl
Instalație gaz inert (foto), *4*, 207

Combinatul de îngrășăminte cu azot Azochim Piatra Neamț

Hala de oxidare a amoniacului (foto), *6*, 331
Organizarea științifică a producției, *8*, 514; *10*, 604

Combinatul de îngrășăminte cu azot Tg. Mureș

Intrare în producție, *2*, 96
Creșterea capacității, *5*, 309

Combinatul de îngrășăminte chimice Turnu-Măgurele

Instalația de acid sulfuric (foto), *6*, 328; *9* Cl

Combinatul petrochimic Pitești

Obiectiv al cincinalului 1966—1970, *4*, 193
Negru de fum, *5*, 309

Combinatul petrochimic Ploiești

Fenol și acetonă, *2*, 96
Detergenți biodegradabili, *3*, 159
Sesiune comunicări, *8*, 502
Extindere, *8*, 514

Fabrica de antibiotice Iași

Cercetări în antibiotice, *4*, 255
Moldamin, *5*, 310
I.C.C.F.
A V-a sesiune comunicări, *8*, 503
IMNR
Realizări 7, 424

Policolor

Parc rezervoare (foto), *6*, 323

Sinteza — Oradea

Cimexan, *7*, 415

Transilvania — O adea

Cromat (pigment), *1*, 5
Oxid roșu fier, *6*, 364
Valorificare șlam, *8*, 514

Uzina de aluminã — Oradea

Mineralizatori, *5*, 309
Rezultate cercetări, *8*, 514
Instalații foto, *2*, C1; *4*, Cl

Uzina de aluminiu Slatina

Aspecte (foto), *2*, 81

Uzina de anvelope Danubiana

Aspecte (foto), *5*, 282

Uzina chimică Rișnov

Vedere generală (foto), *1*, C1

Uzina de îngrășăminte chimice Valea Călugărească

Instalație de tripolifosfat (vedere), *1*, 5

Uzina de medicamente de sinteză SINTOFARM — București
Uzina de produse sodice Govora

Extindere, *3*, 159
Calitate produse, *7*, 424

Uzina de produse sodice Ocna Mureș

Secția bicarbonat de sodiu alimentar, *6*, 364
Export produse în 16 țări, *10*, 604

Uzina de superfosfați și acid sulfuric Năvodari
Uzinele chimice 9 Mai București

Secția condiționare insecticide, *2*, 69

Uzinele chimice Turda

Măriri clorură de var, *6*, 364
Laborator uzinal UCT, *7*, 415

AUTORI CITAȚI ÎN RECENZIILE LA RUBRICA „CĂRȚI NOI"

Bîrcă — Gălățeanu, D., Spectroscopie experimentală, *5*, 320
Conrad, M., Analize prelucrarea țițeiului, *3*, 166
Crăciunescu, R., Chimie analitică cantitativă, *7*, 432
Demetrescu, A. M., Analiză minereuri, *9*, 537
Diradurian, A., Tehnologia compușilor sulfului și îngrășămintelor fosfatice, *4*, 256
Döhring, L., Chimie organică vol. 2 (l. germană), *7*, 429
Dumitrescu, E., Îndrumător protecție anticorosivă, *1*, 64
Eliasevici, Spectroscopie atomică și moleculară, *5*, 320
Grave, H. F., Măsurarea electrică a mărimilor neelectrice, *8*, 493
Hermann, G., Chimie organică vol. 2 (l. germană), *7*, 429
Henning, M. H., Analiza vitaminelor (l. engleză), *8*, 513
Ioanesi, M., Analize prelucrare țiței, *3*, 166
Ionescu, M., Analiză minereuri, *9*, 537
Ivahnenko, G. A., Sisteme cibernetice, *10*, 633
Kunisch, J., Chimie organică vol. 2 (l. germană), *7*, 429
Levenspiel, O., Tehnica reacțiilor în ing. chimică, *9*, 566
Mihail, R., Tehnologia monomerilor sintetici *7*, 432
Näser, K. H., Chimie fizică (l. germană), *3*, 166
Nicolau Claude, Rezonanța paramagnetică electronică, *4*, 256
Pascu, V., Pintilie, S., Prelucrarea cauciucului, *2*, 103
Popper, E., Roman, L., Chimie analitică cantitativă, *7*, 432
Schreiter, W., Metale rare (l. germană), *1*, 64
Stanciu, C., Protecția muncii în ind. [illegible] *2*, 103
Teslaru, I., Petrolieră și chimică, [illegible]
Strohecker, R., Analiza vitaminelor, *8*, 513
Tănase Ioana, Tehnica cromatografică, *10*, 612
Tescan, V., Analize prelucrare țiței, *3*, 166
Timaru, F., Îndrumător protecție anticorosivă, *1*, 64
Tutoveanu, A., Analiză minereuri, *9*, 537
Uphoff, W., Manual de practică tehnică-chimică, *4*, 256
Velea, I., Tehnologie monomerilor sintetice, *7*, 432
* * * Tehnica reglării, *10*, 599

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacția: București, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 22.22.20 bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

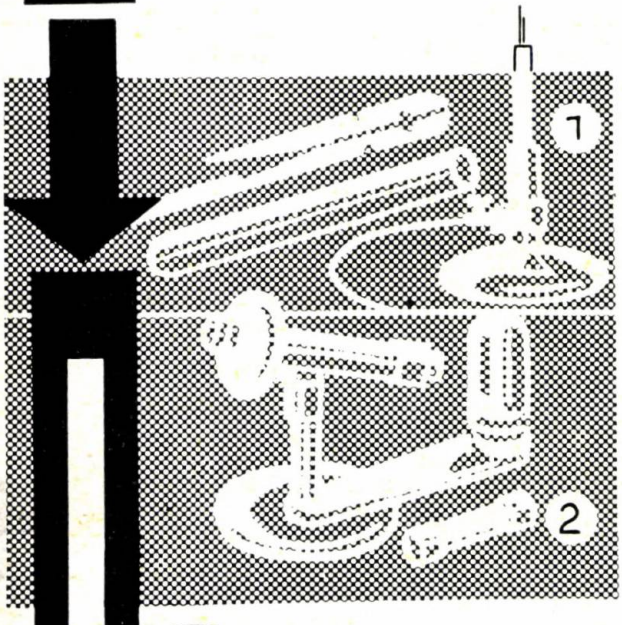
Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București. Index 43404

Metodele de laborator clinic pot fi simplificate şi urgentate

cu ajutorul
chimicalelor de laborator şi preparatelor auxiliare
produse de

FEINCHEMIE K.H. KALLIES KG

836 Sebnitz (Sachsen)
Republica Democrată Germană
Membră a Uniunii mărcilor depuse pentru produse chimice şi farmaceutice e.V.



mai simplu
mai repede
şi economic
folosind

BIOPHAN G

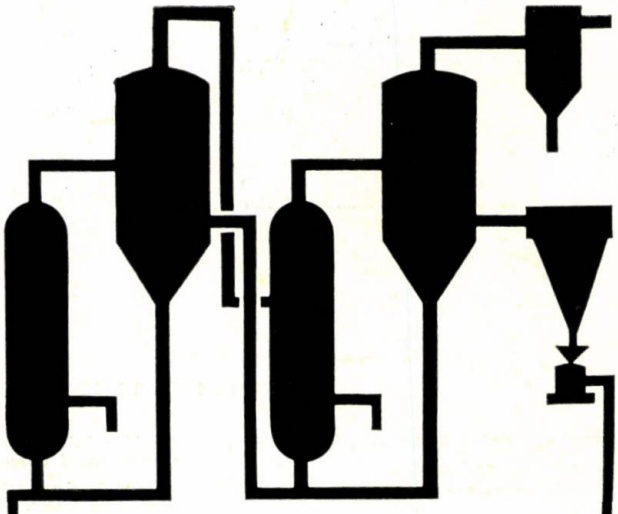
pentru determinarea glucozei în urină în special la analizele în serie.

Hîrtii indicatoare pentru diagnosticarea clinică:

BIOPHAN P	Hîrtii indicatoare pentru determinarea Phenyb ketonuriei la noii născuţi.
BIOPHAN C	Hîrtii indicatoare pentru determinarea colinesterozei de ser.
BIOPHAN PAS	Hîrtii indicatoare pentru determinarea p-acid-aminosalicilic din urină.
Uranal	Hîrtie indicatoare pentru determinarea ureii în ser.

Informaţii de export se pot obţine prin:

Deutsche Pharmazie Export- und Importgesellschaft m.b.H. Berlin 117, Berlin-Köpenick, Ottomar-Geschke-Strasse 2/22 Republica Democrată Germană



Proiectăm şi construim

Instalaţii industriale pentru realizarea economică a diverselor procese în

chimie
biochimie
industria alimentară
industria textilă
frigotehnie
industria sărurilor
industria oţelului

instalaţii de cristalizare pentru obţinerea următoarelor produse: clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, carbonat de sodiu, citrat de amoniu, fosfat disodic, fosfat trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină, acid tartric, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic, acid citric.

instalaţii pentru obţinerea apei potabile din apă de mare.

instalaţii pentru obţinerea sării de bucătărie din sare gemă sau apă de mare.

instalaţii de degazare a oţelului pentru cochilii, creuzete şi a oţelului turnat. Instalaţii de fermentare pentru biosinteza acizilor organici.

REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

STANDARD-MESSO DUISBURG
GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H. & CO
41 Duisburg · Düsseldorfer Straße 29 ·

FABRICA DE ANTIBIOTICE IAȘI

produce:

A. Produse antibiotice și chimioterapice

- AUREOCICLINA
- CLORAMFENICOL HEMISUCCINAT DE Na
- EFITARD
- ERITROMICINA
- ERITROMICINA LACTOBONAT
- MOLDAMIN
- PENICILINA G POTASICA
- PENICILINA V
- STREPANCIL
- STREPTOMICINA SULFAT
- TETRACICLINA BAZA
- TETRACICLINA CLORHIDRAT
- VITAMINA B 12
- PREDNISON ALCOOL
- PREDNISOLON ALCOOL
- TRIPEDIN — uz veterinar —

FABRICA DE ANTIBIOTICE MAI FABRICĂ:

B. Produse galenice

Unguente

1. UNGUENTE CU UZ TERAPEUTIC
2. UNGUENTE FOLOSITE ÎN SCOP PROTECTOR
3. UNGUENTE FOLOSITE ÎN SECTORUL VETERINAR

C. Biostimulatori

FABRICA DE LACURI SI VOPSELE

TRANSILVANIA ORADEA

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ:

PRODUSE PE BAZĂ DE ULEI,
RĂŞINI NATURALE ŞI SINTETICE:

— lacuri incolore pe bază de ulei şi răşini naturale ;
— chituri, grunduri, vopsele şi emailuri pe bază de ulei;
— chituri, grunduri, vopsele intermediare şi emailuri pe bază de răşini sintetice;
— diluanţi, sicativi în soluţie.

PIGMENŢI ANORGANICI DE PRECIPITARE:

— galben de crom în trei nuanţe, verde de crom în trei nuanţe, albastru de fier;
— galben de zinc anticorosiv şi tetraoxicromat de zinc;
— oxid negru de fier.

OXID ROŞU DE FIER-ALUMINIU:

folosit în industria de lacuri şi vopsele, precum şi pentru cimenturi.

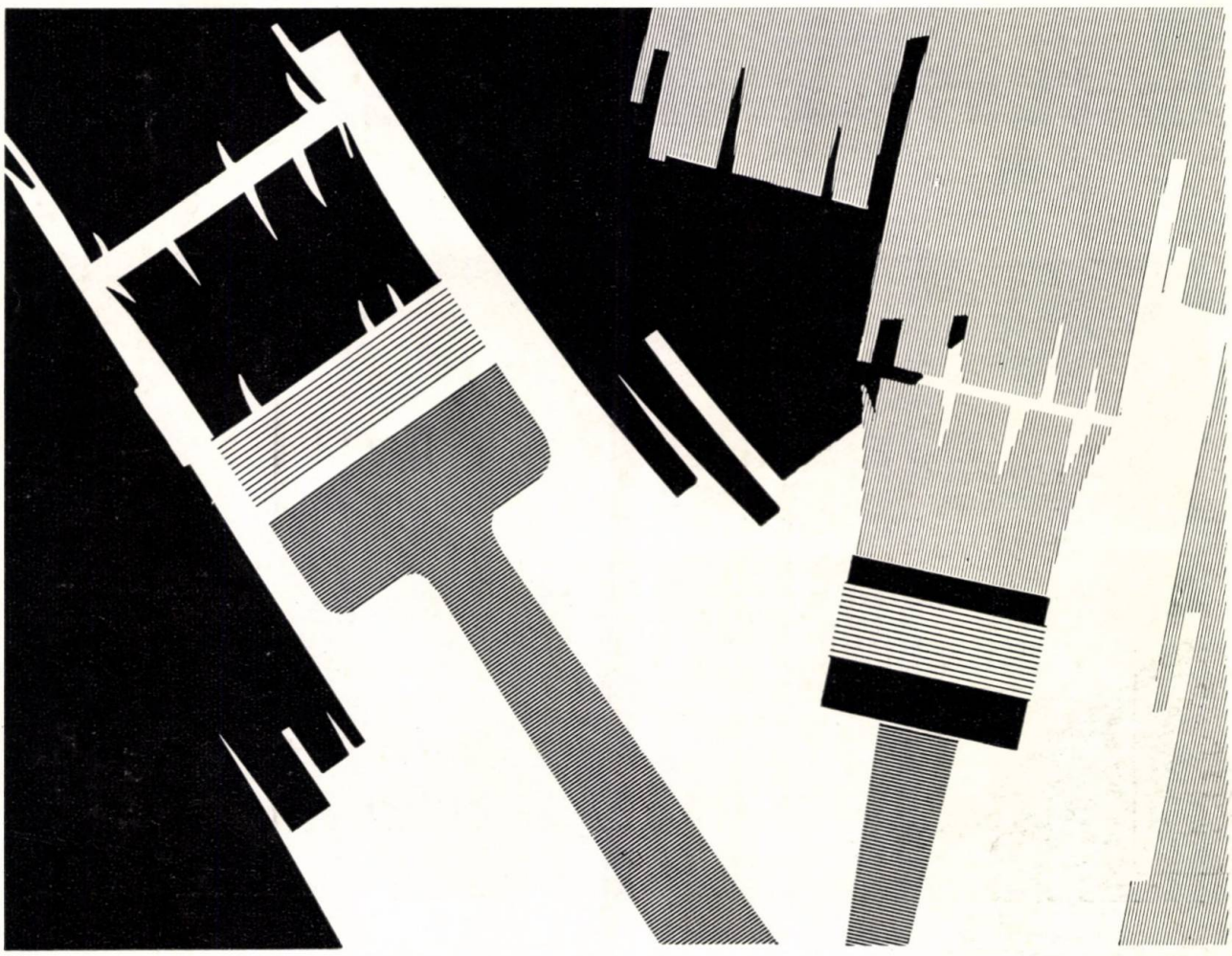
CALITATEA PRODUSELOR LIVRATE
ESTE GARANTATĂ.

HOECHST produce:

®MOWILITH

pentru vopsele de zugrăveli şi tencuieli fine

In decursul deceniilor în peste 100 de ţări din lume vopselele de zugrăvit şi tencuielile fine pe bază de dispersii Mowilith (acetate polivinilice şi copolimeri) şi-au dovedit eficacitatea. Vopselele şi tencuielile fine preparate din dispersii Mowilith pentru lucrări de interior şi exterior se prelucrează uşor, au o scurtă durată de uscare şi se caracterizează printr-o bună formare a filmului, o aderenţă excelentă pe diferite fonduri, rezistivitate mărită faţă de lumină şi intemperii, elasticitate mare a filmului, permeabilitate la aburi şi nu mai puţin stabilitate mare determinată de faptul că filmul nu se degradează mulţi ani. În afară de aceasta dispersiile Mowilith prezintă o absorbţie foarte bună a pigmenţilor. Calităţile speciale ale dispersiei copolimere Mowilith se bucură de o apreciere crescîndă. Materialul nostru tehnico-informativ referitor la modalităţile de întrebuinţare a acestor produse vă stă la dispoziţie.



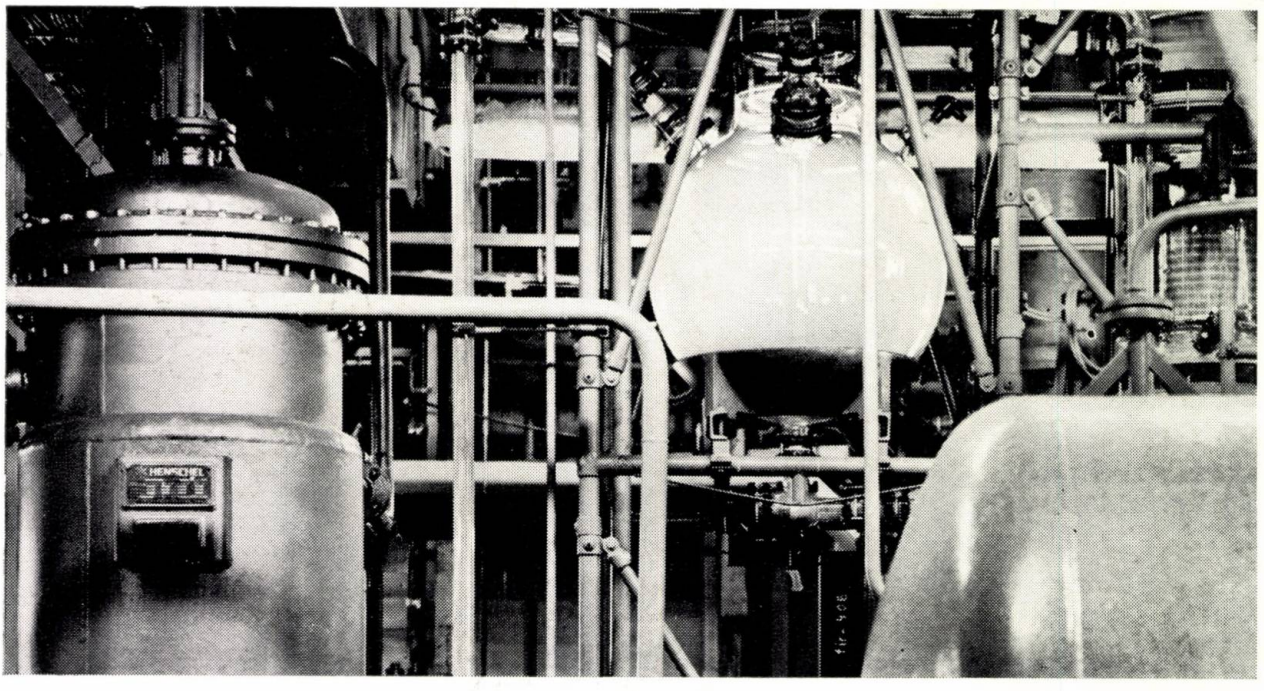
RO 56

HOECHST

Societatea Anonimă a Uzinelor de coloranţi HOECHST AG este una dintre marile întreprinderi de industrie chimică din lume.
In afară de societăţile afiliate Kalle AG, Knapsach AG, Behringwerke AG şi industriile chimice Albert, mai aparţin de industriile noastre Societatea Messer Griesheim GmbH, Societatea Friedrich Uhde GmbH şi alte companii din ţară şi din străinătate.
Programul de livrare cuprinde toate domeniile chimiei moderne: materii colorante, pigmenţi, tenside, materiale auxiliare pentru industria textilă, eteri de celuloză, produse intermediare, medicamente, chimicale fine pentru farmaceutică, seruri, vaccinuri, materii prime pentru industria lacurilor, solvenţi, materii chimice organice şi anorganice, ceruri, produse glicolice, fibre chimice, materiale sintetice, îngrăşăminte, substanţe pentru protecţia plantelor, folii, aparate şi produse pentru tehnica reproducerii, maşini, aparate şi unelte pentru tehnica sudurii sparte şi tehnica temperaturilor joase, gaze industriale precum şi planificarea şi construcţia de instalaţii chimice.

FARBWERKE HOECHST ◇ AG 6230 FRANKFURT/MAIN 80
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

Henschel oferă instalaţii complete pentru industria chimică

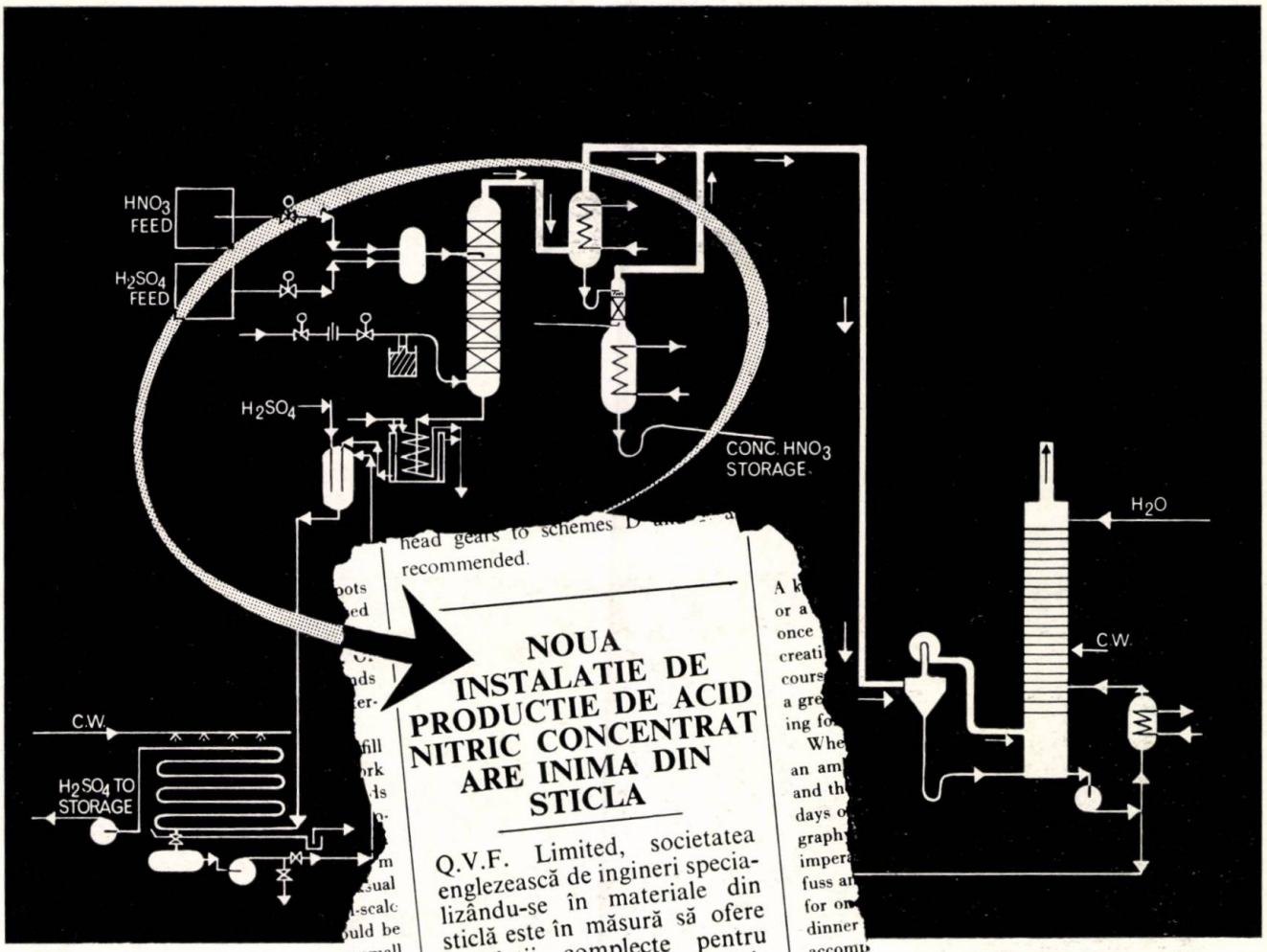


Preocupările Uzinelor de oţel renane sînt concentrate în domeniul proiectării şi livrării de maşini şi instalaţii pentru industria chimică şi prelucrătoare de materiale plastice în întreprinderea noastră.
Henschel proiectează, construieşte şi livrează instalaţii pentru industria chimică, în special instalaţii pentru obţinerea de elemente chimice de bază şi ierbicide, insecticide, polibutadiene ş.a. ca şi maşini şi instalaţii pentru producerea şi prelucrarea de fibre sintetice inclusiv viscoză.

Folosiţi capacitatea uneia din cele mai importante întreprinderi vest-germane — a Uzinelor de oţel renane.
Programul nostru general cuprinde: maşini separate şi instalaţii pentru industria chimică şi a materialelor plastice, camioane, locomotive, motoare diesel, cazane de abur, maşini-unelte, piese brute, maşini grele, accesorii pentru reactoare, osii şi angrenaje.

Un bogat material informativ vă stă la dispoziţie.
Rheinstahl Henschel AG. 35 Kassel, Postfach 786

HENSCHEL **Rheinstahl Henschel AG**



NOUA INSTALATIE DE PRODUCTIE DE ACID NITRIC CONCENTRAT ARE INIMA DIN STICLA

Q.V.F. Limited, societatea englezească de ingineri specializându-se în materiale din sticlă este în măsură să ofere instalaţii complecte pentru producţia acidului nitric concentrat, din soluţii de 50/60%.

Noua instalaţie se bazează pe un procedeu perfectat de către I.C.I. şi concesionat societăţii Q.V.F care poate furniza instalaţii complecte, gata de producţie în cantităţi şi calităţi prestabilite.

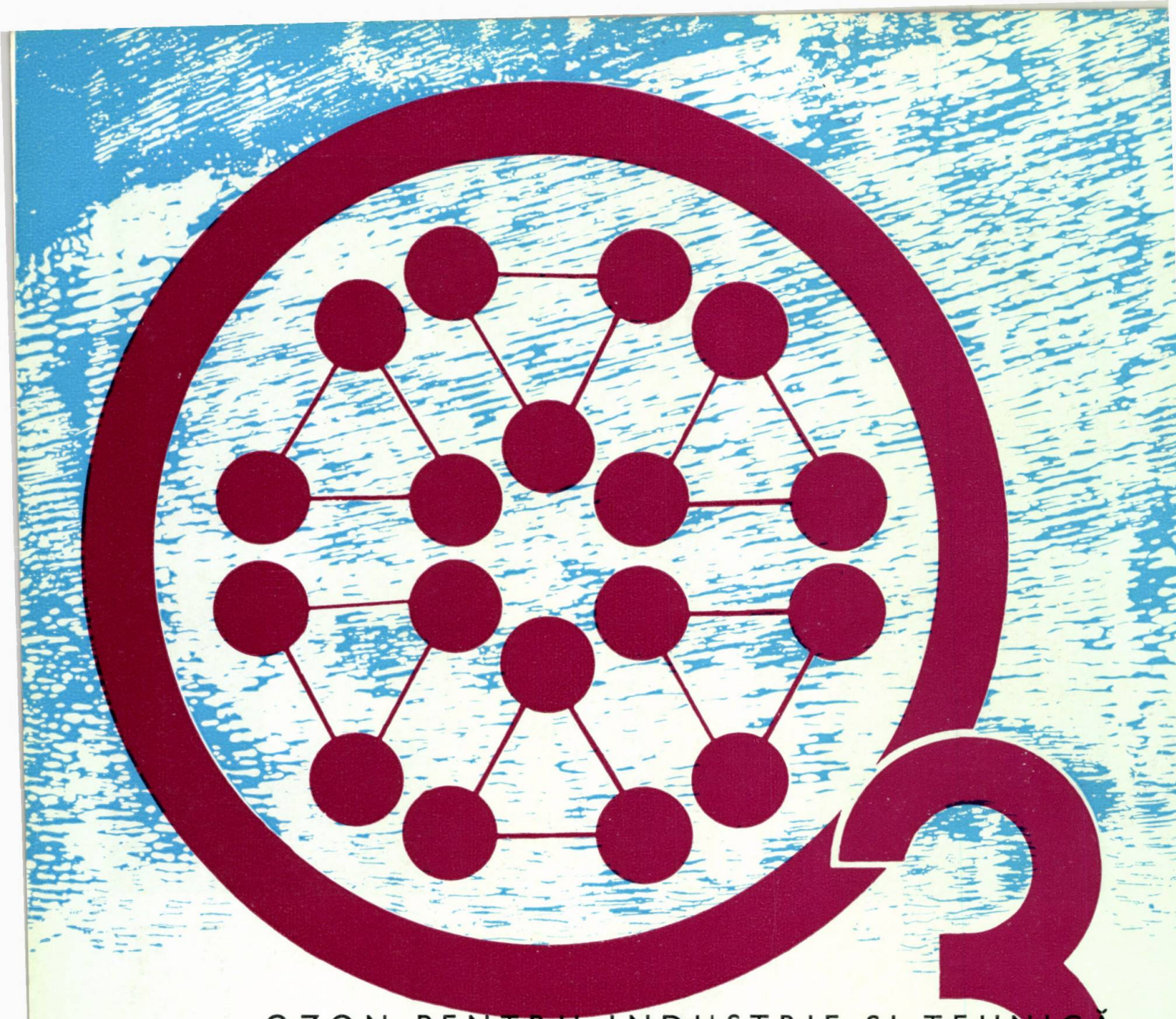
Coloana principală de distilaţie, condensatorii de acid nitric precum si elementele de racire sunt fabricate din sticlă Q.V.F din silicat de boron, cu garnituri din P.T.F.E. Avantagiile principale consistă în reducerea riscului de contaminare a produsului finit, rezultând într'un produs de puritate ridicată şi într'un cost de producţie scăzut faţă de alte materiale ce pot fi intrebuinţate.

Q.V.F poate deasemeni furniza instala şi pune in funcţiune fie instalaţii complecte fie parţiale pentru

PURIFICARE DE HCl
ABSORBTIA DE SO$_3$
ABSORBTIA DE HCl
EXTRACTIA SOLIDE/ LICHIDE
CLORINARE
DISTILATIE
RACIRE PRIN METODA CASCADA

Literatură informativă pentru toate produsele de mai sus poate fi obţinută, la cerere

Q.V.F. Limited
Duke Street, Fenton,
Stoke-on-Trent, Staffs., England
Telephone: Stoke-on-Trent 32104/8
Telegrams: Q V F Stoke-on-Trent
Telex: 36120



OZON PENTRU INDUSTRIE ȘI TEHNICĂ

Avantajos pentru consum industrial și consum redus

OZONUL este întrebuințat în marea industrie chimică ca agent puternic de oxidare, ca indicator sau catalizator.

OZONUL își găsește o largă aplicare în petrochimie, deschizînd acestei ramuri industriale noi posibilități.

OZONUL și-a dovedit eficacitatea atît în prepararea apei potabile, cît și la epurarea și dezintoxicarea apelor reziduale.

OZONUL ajută la conservarea alimentelor, este întrebuințat în depozitele frigorifice și la prelucrarea peștelui, deoarece alimentele pot fi conservate într-o atmosferă ozonică la temperaturi mai înalte, obținîndu-se prin aceasta importante economii de energie.

OZONUL are acțiune dezodorizantă și bactericidă și devine un auxiliar important în medicina modernă.

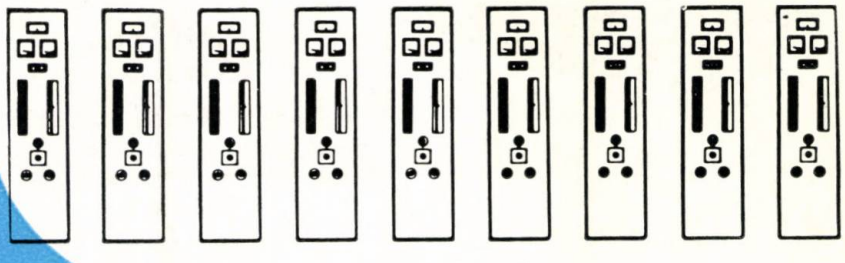
Dispunem de o experiență îndelungată în producerea de instalații pentru gaze tehnice, deci un avantaj de care se bucură și clienții noștri care cumpără generatoare de OZON produse de noi.

Instalațiile noastre de înaltă tehnicitate proiectate după recomandațiile Academiei de Științe din Berlin, lucrează în flux automat continuu. Generatoarele sînt standardizate după principiul elementelor tipizate.

În vederea reducerii cheltuielilor de investiții, instalațiile pot fi livrate pentru a fi montate în aer liber.

Generatoarele pentru laborator și microgeneratoarele sînt transportabile și includ instalațiile de înaltă tensiune și de producere a ozonului.

Lista de livrare a întreprinderii noastre cuprinde cele mai diferite tipuri de generatoare care corespund tuturor domeniilor de utilizare.



PRODUCĂTOR:

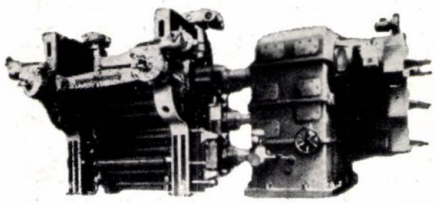
VEB Maschinenfabrik und Eisengiesserei Wurzen

EXPORTATOR:

chemieanlagen-export-import GmbH

102, Berlin, Rosenstrasse 15
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

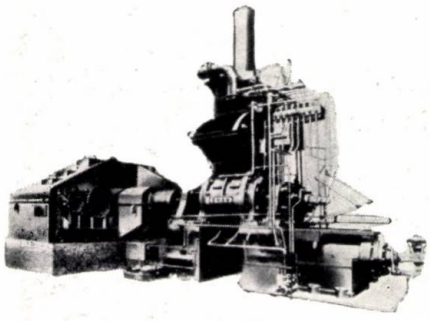
SHAW



Shaw Robinson CALANDRII

Cu toate calitățile necesare unei producții moderne.

rulouri de toate tipurile unanim recunoscute; diametrul rulourilor variază între 6 (125 mm) și 36″ (914,4 mm); lungimea efectivă a ruloului pînă la 100″ (2 540 mm); distanța între rulouri este menținută cu precizie în mod automat; metodă de corectare a îndoirii rulourilor sau a unghiului axial; gresare automată; control electronic al vitezei; prevăzute cu toate dispozitivele moderne de siguranță.

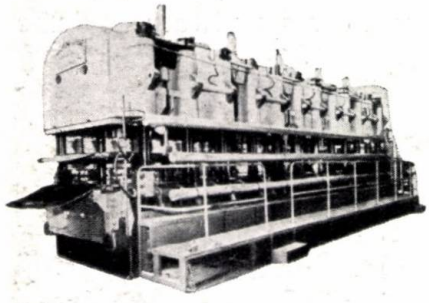


SHAW INTERMIX Mk. 2

Mașină de amestecat, cu malaxor intern, pentru industriile plastice și ale cauciucului. Un model îmbunătățit al unui malaxor care a dat rezultate excelente în trecut.

oferă o producție mai rapidă; o metodă unică de angrenaj al rotorului; amestecare ameliorată, alimentare automată sau semiautomată; descărcare automată; control de precizie al temperaturii.

Pentru prelucrarea stocurilor de anvelope de automobile, a stocurilor de cauciuc, pentru produse din carbon, a deșeurilor din policlorură de vinil, azbest, stocuri de plăci de gramofon, polietilenă etc.

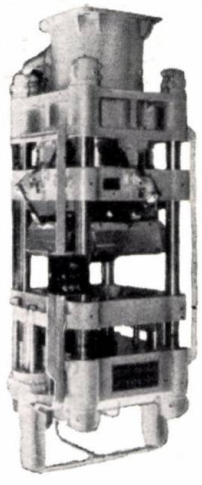


SHAW PRESE DE CURELE

acționate în mod hidraulic pentru fabricarea de curele din cauciuc sau materiale plastice.

noi tipuri bazate pe o experiență îndelungată, cu coloane simple sau duble; sînt la dispoziție modele fabricate în funcție de întrebuințare; pompe hidraulice independente.

Mulaje speciale în dimensiuni pînă la 36′×7′ (11 m×2,13 m); cu presiuni pînă la 4,046 tone metrice, cu toate accesoriile necesare pentru fabricarea curelelor.



SHAW PRESE PENTRU CASETE DE BATERII

acționate în mod hidraulic, cu control automat, dau o producție mărită.

pompa hidraulică independentă duce la o mînuire rapidă și avantajoasă.

Durata ciclului operativ variază de la 2 la 15 min, în funcție de dimensiunea și numărul casetelor de baterii produse.

MAȘINI, FABRICI COMPLETE ȘI PROIECTE PENTRU INDUSTRIA MATERIALELOR PLASTICE ȘI A CAUCIUCULUI

Experiența noastră îndelungată în proiectarea și fabricarea de mașini pentru industria materialelor plastice și a cauciucului ne dă posibilitatea de a pregăti proiecte complete, inclusiv instalarea și punerea lor în funcțiune. Serviciile acestei firme vă stau la dispoziție în întreaga lume

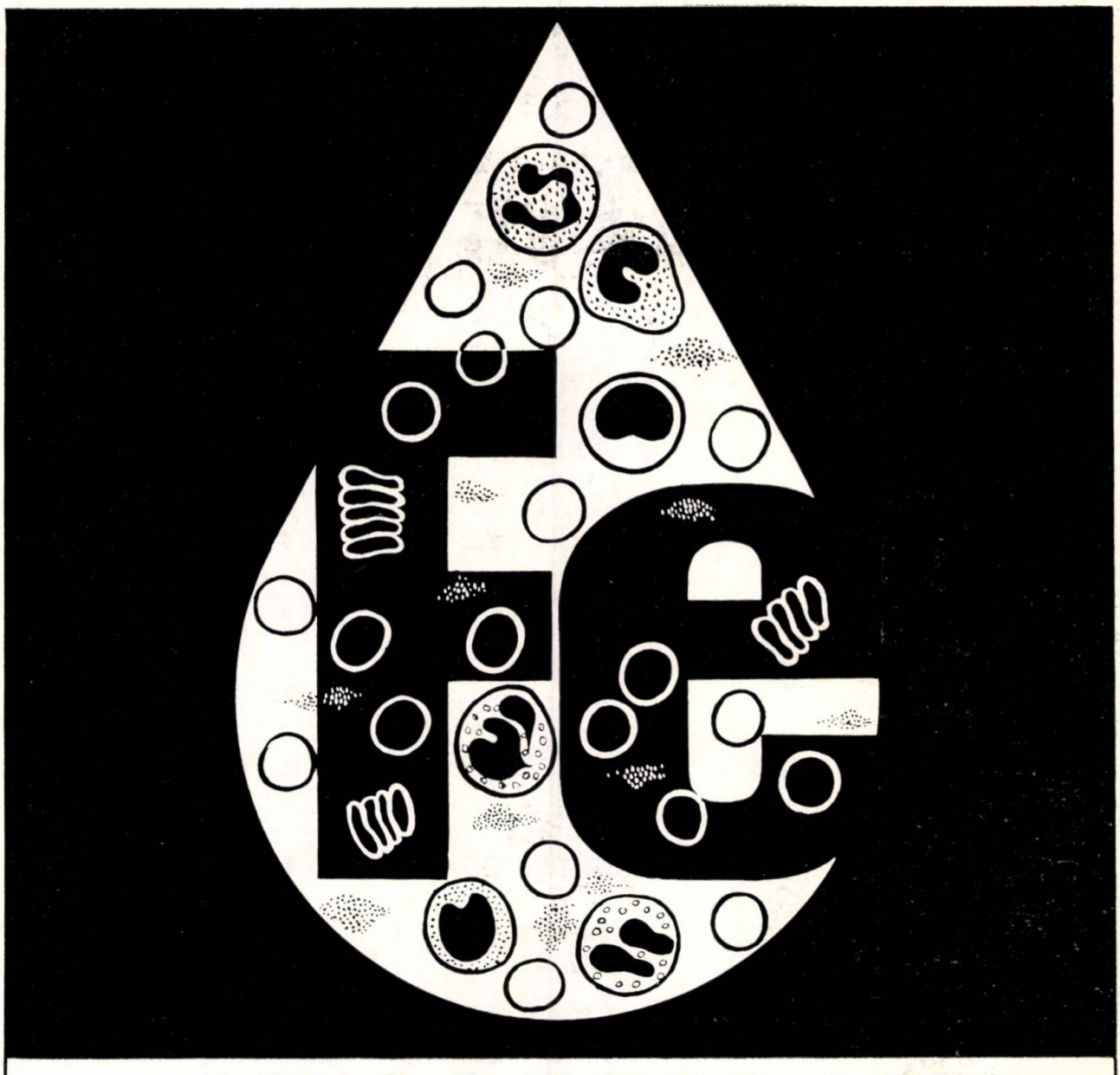
Ingineri pentru industria de materiale plastice și a cauciucului

Francis Shaw

Cereți informații la:

FRANCIS SHAW & CO. LTD. GROUP SALES OFFICE: MANCHESTER 11, ENGLAND
Telegrame: Calender, Manchester. Telefon: 061-223 1313 Telex: 66-357
BIROURI ÎN LONDRA, BIRMINGHAM, CANADA ȘI OLANDA.
AGENȚI ÎN ÎNTREAGA LUME.

P8035



URSOFERRAN 75

Ferocarboximetildextran se administrează intramuscular. Soluție pentru terapia și profilaxia în anemiile fier, în special în anemiile hipocrome și microciclice la purceii de lapte.

MEDICAMENTELE
DIN REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

sînt controlate de stat, experimentate științific și se bucură pretutindeni de încredere.

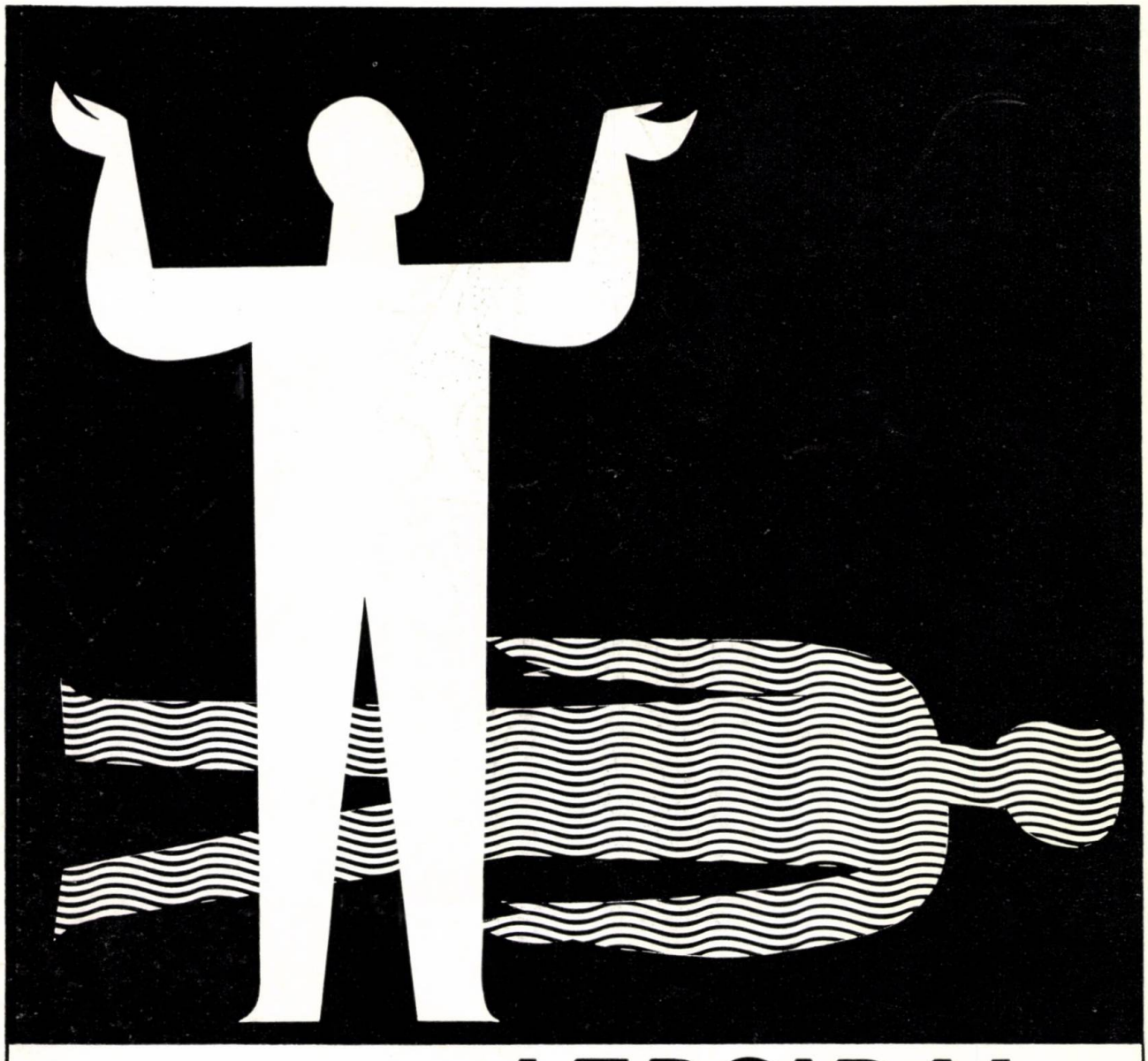
VVB INDUSTRIA FARMACEUTICĂ

Informații de export se pot obține prin;

DEUTSCHE PHARMAZIE
EXPORT-UND IMPORTGESELLSCHAFT MBH

GERMED

117 BERLIN - Köpenick, Ottomar - Geschke - Str.2 - 22
Membră a Uniunii Mărcilor depuse pentru produsele farmaceutice și chimice E.V.
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



LEPSIRAL

Un antileptic modern cu toxicitate ridicată şi maximă toleranţă

MEDICAMENTELE
DIN REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

sînt controlate de stat, experimentate ştiinţific şi se bucură pretutindeni de încredere

GERMED

VVB INDUSTRIA FARMACEUTICĂ

Informaţii de export se pot obţine prin ;

DEUTSCHE PHARMAZIE EXPORT—UND IMPORTGESELLSCHAFT MBH

117 — Berlin—Köpenick, Ottomar—Geschke — Str. 2 — 22
Membră a Uniunii Mărcilor depuse pentru produsele farmaceutice şi chimice, E.V.

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

COMBINATUL PETROCHIMIC-PLOIEȘTI

erzeugt

MONOÄTHYLENGLYKOL

für organische Synthesen, polyester Fasern, Antigefriermitteln

EXPORTEUR:

CHIMIMPORT

BUKAREST, B-dul Republicii, 10
Fernsprecher: 16.06.36
Fernschreiber 215 — Postschliessfach: 525

Colorom
CODLEA

PIGMENTI ORGANICI PENTRU INDUSTRIA DE **MASE PLASTICE**